¡¡APRUEBE SU EXAMEN CON SCHAUM!!

Química

Schaum

9ª EDICIÓN

Jerome L. Rosenberg • Lawrence M. Epstein • Peter J. Krieger

- 1340 PROBLEMAS CON SOLUCIONES
- CUBRE LOS TEMAS FUNDAMENTALES
- IDEAL PARA USARSE COMO COMPLEMENTO A LA TEORÍA

Mc Graw Hill

Utilícelo para las siguientes asignaturas:

- ✓ QUÍMICA
- ✓ INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA
- ✓ QUÍMICA GENERAL
- ✓ PRINCIPIOS DE QUÍMICA

www.FreeLibros.com

www.FreeLibros.com

QUÍMICA

www.FreeLibros.com

www.FreeLibros.com

QUÍMICA

Novena edición

JEROME L. ROSENBERG
University of Pittsburgh

LAWRENCE M . EPSTEIN
University of Pittsburgh

PETER J. KRIEGER
Palm Beach Community College

Revisión técnica

Rosa Zugazagoitia Herranz
Universidad Autónoma Metropolitana

MÉXICO • BOGOTÁ • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA
LISBOA • MADRID • NUEVA YORK • SAN JUAN • SANTIAGO
AUCKLAND • LONDRES • MILÁN • MONTREAL • NUEVA DELHI
SAN FRANCISCO • SINGAPUR • SAN LUIS • SIDNEY • TORONTO

www.FreeLibros.com

Director Higher Education: Miguel Ángel Toledo Castellanos
Director editorial: Ricardo A. del Bosque Alayón
Coordinadora editorial: Marcela I. Rocha Martínez
Editor sponsor: Pablo E. Roig Vázquez
Editora de desarrollo: Ana L. Delgado Rodríguez
Supervisor de producción: Zeferino García García
Traducción: Virgilio González y Pozo

QUÍMICA, Serie Schaum
Novena edición

Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra,
por cualquier medio, sin la autorización escrita del editor.

DERECHOS RESERVADOS © 2009 respecto a la segunda edición en español por:
McGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. DE C.V.
A Subsidiary of ***The McGraw-Hill*** *Companies, Inc.*
Edificio Punta Santa Fe
Prolongación Paseo de la Reforma 1015, Torre A
Piso 17, Colonia Desarrollo Santa Fe,
Delegación Álvaro Obregón
C.P. 01376, México, D.F.
Miembro de la Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana, Reg. Núm. 736

ISBN 13: 978-970-10-6888-5

Traducido de la novena edición de: Theory and Problems of College Chemistry.
Copyright © MMVII by The McGraw-Hill Companies, Inc. All rights reserved.
ISBN: 978-0-07-147670-6

1234567890 08765432109

Impreso en México *Printed in Mexico*

www.FreeLibros.com

ACERCA DE LOS AUTORES

JEROME L. ROSENBERG se graduó en Fisicoquímica, de la Universidad de Columbia, donde también recibió su maestría en 1944 y su doctorado en 1948. Sus trabajos en diversas instituciones se plasmaron en muchas investigaciones sobre fotosíntesis, fotoquímica general y estructura electrónica molecular. Fue profesor de Química, decano de la Facultad de Artes y Ciencias y vicedirector en la Universidad de Pittsburgh; en la actualidad es autoridad de Integridad de Investigación y profesor emérito de Ciencias Biológicas en esa universidad. El doctor Rosenberg ha colaborado en la preparación de este libro, *Química*, desde su tercera edición, publicada en 1949.

LAWRENCE M. EPSTEIN inició su carrera como Ingeniero Químico y más tarde, en 1952, obtuvo su maestría y, en 1955, su doctorado de la Universidad Politécnica, en el campo de Fisicoquímica. Investigó en las áreas de química de radiaciones y espectroscopia de efecto Mössbauer en Westinghouse Research Laboratories, y después fue profesor asociado y supervisor del programa de Química General, en la Universidad de Pittsburgh, hasta su retiro en 1986.

PETER J. KRIEGER recibió su licenciatura de la Universidad de Florida en 1964, su maestría en Educación (Florida Atlantic University) en 1969 y su doctorado en Educación (Florida Atlantic University) en 1976. Inició su carrera docente en 1964 y ha enseñado en todos los niveles, desde enseñanza media hasta posgrado, en áreas que incluyen Química, Biología y Matemáticas. Ocupó hasta hace poco el puesto de jefe del departamento de Química y Física en el Palm Beach Community College, Lake Worth, y actualmente es jefe del Chemistry Cluster, organización del personal universitario de química. El doctor Krieger ha intervenido en varios proyectos escritos relacionados con la química para estudiantes profesionales y para los alumnos de otras áreas vinculadas con la salud.

www.FreeLibros.com

www.FreeLibros.com

PREFACIO

Este libro está diseñado para ayudar al alumno universitario de Química, a resumir los principios químicos de cada tema y a relacionarlos con su solución. Aunque esta obra no pretende sustituir un libro de texto, sus problemas resueltos, con soluciones completas y detalladas, abarcan la mayor parte de los temas de un primer curso de Química. Se remite al alumno a uno de los muchos textos de química general, para asuntos como descripción completa de nomenclatura, química descriptiva de los elementos y presentación e ilustración más extensa de los principios. Tanto los problemas resueltos como los suplementarios están ordenados para permitir un progreso en la dificultad dentro de cada tema.

En la sexta edición se introdujeron varias novedades importantes, en forma notable la teoría cinética de los gases, una explicación más formal de la termoquímica y un tratamiento moderno de las propiedades atómicas y el enlace químico, así como un capítulo sobre cinética química.

En la séptima edición se revisaron los primeros capítulos para apegarse más a los métodos que se usan en los textos actuales, que buscan introducir al principiante a la destreza en los cálculos. Se hicieron algunos cambios de notación y se aumentó el uso de unidades del SI. Se trató de aumentar la diversidad de problemas de estequiometría, en especial en los capítulos sobre gases y soluciones, y se eliminaron algunos de los muy complejos problemas que surgen en equilibrios gaseosos y acuosos. En el tratamiento de los enlaces químicos se restó espacio al tema de los orbitales moleculares, a favor de la teoría de repulsión de par de electrones en capa de valencia. Se agregó un nuevo capítulo sobre química orgánica y bioquímica, apoyando la tendencia de los textos actuales.

En la octava edición el texto se apegó al lenguaje y al estilo que hoy más se usan, por ejemplo, empleando en general el término "masa molar" y eliminando "peso molecular", y cosas por el estilo. Cuando menos 15% de los problemas de cada capítulo eran nuevos y se eliminaron algunos de los anteriores para que los problemas reflejaran mejor las situaciones prácticas en el laboratorio, la industria y el ambiente. Se aumentó el uso de unidades del SI, pero se conservaron litros y atmósferas cuando fue adecuado.

Se buscó que esta novena edición llenara las necesidades de los alumnos de hoy, adoptando un método simplificado en los repasos de contenidos y eliminando jerga técnica. Los problemas resueltos se modificaron para incluir problemas nuevos orientados hacia situaciones en el mundo real. También se incluyeron cien problemas adicionales de práctica en áreas como ciencia forense y ciencia de materiales, para reforzar el aprendizaje del alumno.

JEROME L. ROSENBERG
LAWRENCE M. EPSTEIN
PETER J. KRIEGER

www.FreeLibros.com

www.FreeLibros.com

CONTENIDO

CAPÍTULO 1 Cantidades y unidades 1

Introducción 1
Sistemas de medidas 1
Sistema internacional (SI) de unidades 1
Temperatura 2
Otras escalas de temperatura 3
Uso correcto e incorrecto de las unidades 4
Método del factor unitario 4
Estimación de los resultados numéricos 5

CAPÍTULO 2 Masa atómica y masa molecular; masa molar 16

Átomos 16
Núcleos 16
Masas atómicas relativas 17
Mol 17
Símbolos, fórmulas, masas molares 18

CAPÍTULO 3 Cálculos de fórmulas y de composición 26

Fórmula empírica a partir de la composición 26
Composición a partir de la fórmula 26
Factores no estequiométricos 27
Masas moleculares nuclídicas y fórmulas químicas 28

CAPÍTULO 4 Cálculos a partir de ecuaciones químicas 43

Introducción 43
Relaciones moleculares a partir de ecuaciones 43
Relaciones de masa a partir de ecuaciones 44
Reactivo limitante 44
Tipos de reacciones químicas 45

CAPÍTULO 5 Medición de gases 63

Volúmenes de gases 63
Presión 63
Presión atmosférica normal 63
Medición de la presión 64
Condiciones normales 64
Leyes de los gases 64
Ley de Boyle. Temperatura constante 65
Ley de Charles. Presión constante 65
Ley de Gay-Lussac. Volumen constante 65

www.FreeLibros.com

Ley combinada de los gases . . . 65
Densidad de un gas ideal . . . 65
Ley de Dalton de las presiones parciales . . . 66
Recolección de gases sobre un líquido . . . 66
Desviaciones del comportamiento ideal . . . 66

CAPÍTULO 6 La ley de los gases ideales y la teoría cinética . . . 78

Hipótesis de Avogadro . . . 78
Volumen molar . . . 79
Ley de los gases ideales . . . 79
Relaciones de volumen de gases, a partir de ecuaciones . . . 80
Estequiometría de gases con masas . . . 80
Hipótesis básicas de la teoría cinética de los gases . . . 80
Predicciones de la teoría cinética . . . 81

CAPÍTULO 7 Termoquímica . . . 96

Calor . . . 96
Capacidad calorífica . . . 96
Calorimetría . . . 97
Energía y entalpía . . . 97
Cambios de entalpía para diversos procesos . . . 97
Reglas de la termoquímica . . . 99
Comentario acerca de las reacciones termoquímicas . . . 101

CAPÍTULO 8 Estructura atómica y la ley periódica . . . 112

Absorción y emisión de luz . . . 112
Interacción de la luz con la materia . . . 113
Partículas y ondas . . . 114
El principio de Pauli y la ley periódica . . . 117
Principio de aufbau . . . 117
Configuraciones electrónicas . . . 117
Radios atómicos . . . 118
Energías de ionización . . . 119
Afinidad electrónica . . . 120
Propiedades magnéticas . . . 120

CAPÍTULO 9 Enlace químico y estructura molecular . . . 129

Introducción . . . 129
Compuestos iónicos . . . 129
Covalencia . . . 130
Representación del enlace de valencia . . . 131
Representación de orbitales moleculares . . . 135
Enlaces π y enlaces π de varios centros . . . 137
Forma de las moléculas . . . 138
Compuestos de coordinación . . . 139
Isomería . . . 142
Enlace metálico . . . 144

CAPÍTULO 10 Sólidos y líquidos . . . 168

Introducción . . . 168
Cristales . . . 168
Fuerzas en los cristales . . . 170

www.FreeLibros.com

Radios iónicos 171
Fuerzas en los líquidos 171

CAPÍTULO 11 Oxidación-reducción 182

Reacciones de oxidación-reducción 182
Número de oxidación 183
Agentes oxidantes y reductores 184
Notación iónica para las ecuaciones 184
Balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción 185

CAPÍTULO 12 Concentración de las disoluciones 197

Composición de las disoluciones 197
Concentraciones expresadas en unidades físicas 197
Concentraciones expresadas en unidades químicas 198
Comparación de las escalas de concentración 199
Resumen de las unidades de concentración 200
Problemas de dilución 200

CAPÍTULO 13 Reacciones con disoluciones valoradas. 212

Ventajas de las disoluciones valoradas para volumetría. 212
Estequiometría con disoluciones 212

CAPÍTULO 14 Propiedades de las disoluciones 222

Introducción 222
Abatimiento de la presión de vapor 222
Abatimiento del punto de congelación, Δt_f 223
Elevación del punto de ebullición, Δt_b 224
Presión osmótica 224
Desviaciones de las leyes de las disoluciones diluidas 224
Disoluciones de gases en líquidos 225
Ley de distribución. 226

CAPÍTULO 15 Química orgánica y bioquímica 235

Introducción 235
Nomenclatura 235
Isomería 237
Grupos funcionales. 237
Propiedades y reacciones 239
Bioquímica 242

CAPÍTULO 16 Termodinámica y equilibrio químico 253

La primera ley 253
La segunda ley 253
La tercera ley 255
Estados estándar y tablas de referencia 255
Equilibrio químico 257
La constante de equilibrio 258
Principio de Le Châtelier 259

CAPÍTULO 17 Ácidos y bases 277

Ácidos y bases 277
Ionización del agua 279
Hidrólisis 281

www.FreeLibros.com

Disoluciones reguladoras e indicadores 282
Ácidos polipróticos débiles 283
Titulación 283

CAPÍTULO 18 Iones complejos; precipitados 311

Complejos de coordinación 311
Producto de solubilidad 312
Aplicaciones del producto de solubilidad a la precipitación 312

CAPÍTULO 19 Electroquímica 327

Unidades eléctricas. 327
Leyes de Faraday de la electrólisis. 327
Celdas voltaicas 328
Potenciales estándar de semicelda 329
Combinaciones de pares. 331
Energía libre, potenciales no estándar y la dirección de las reacciones de oxidación-reducción 331

CAPÍTULO 20 Velocidad de las reacciones 347

Constantes de velocidad y orden de las reacciones 347
Energía de activación 349
Mecanismos de reacción 349

CAPÍTULO 21 Procesos nucleares 362

Partículas fundamentales 362
Energías de enlace 362
Ecuaciones nucleares 363
Radioquímica 364

APÉNDICE A Exponentes 374

APÉNDICE B Cifras significativas 377

Índice 381

Tabla de masas atómicas 388

Masas de radionucleidos seleccionados. 390

www.FreeLibros.com

CANTIDADES Y UNIDADES

1

INTRODUCCIÓN

Una de las responsabilidades de los científicos es comunicar sus hallazgos. Dicha comunicación implica que se deben generar materiales escritos u orales que sean comprensibles y que, con frecuencia, contienen información proporcionada a partir de mediciones. Las mediciones deben realizarse y reportarse mediante un proceso estandarizado, para evitar malentendidos.

En química y en física se miden *cantidades* como longitud, velocidad, volumen, masa y energía. Todas las mediciones se expresan con un número y una unidad. El *número* se usa para indicar cuántas de las unidades están contenidas en la cantidad que se mide. La unidad indica la naturaleza específica de la dimensión; es distinto medir en pies que en litros. *Si no se está familiarizado con los exponentes y la notación científica (por ejemplo:* 1×10^4, 3×10^{-9} *o* 10^6*) y con las reglas para manejar cifras significativas, debe buscarse ayuda en los apéndices A y B.*

SISTEMAS DE MEDIDAS

Los cálculos dimensionales se simplifican si la unidad para cada clase de medida se expresa en términos de unidades especiales de referencia. Las dimensiones de referencia para mecánica son *longitud*, *masa* y *tiempo.* Otras medidas se expresan en términos de esas dimensiones de referencia; las unidades relacionadas con la velocidad contienen referencias de longitud y tiempo: mi/h o m/s. Algunas unidades son múltiplos simples de la unidad de referencia: el área se expresa en términos de longitud elevada al cuadrado (m^2) y el volumen es longitud elevada al cubo ($pulg^3$). Otras dimensiones de referencia, como las que se usan para expresar fenómenos eléctricos y térmicos, se presentarán más adelante.

Hay diferentes sistemas de medidas en uso en todo el mundo, y es importante tener la capacidad de convertir valores entre esos sistemas, como trasladar pulgadas a centímetros o libras a kilogramos.

SISTEMA INTERNACIONAL (SI) DE UNIDADES

Un sistema llamado SI, cuyo origen proviene del nombre francés *Système International d'Unités*, se ha adoptado por muchos organismos internacionales, incluyendo la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, para instituir una norma para las mediciones. En el SI, las unidades de referencia para *longitud*, *masa* y *tiempo* son metro, kilogramo y segundo, con los símbolos m, kg y s, respectivamente.

Se puede utilizar un multiplicador para representar valores mayores o menores que la unidad básica (gramo, litro, metro, etc.). Los multiplicadores se expresan con el número diez elevado a una potencia específica, como se muestra en la tabla 1-1. Con este sistema se evita la necesidad de tener diferentes unidades básicas, como pulgada, pie, yarda u onza, pinta, cuarto de galón, galón, etc. La abreviatura del multiplicador antecede al símbolo de la unidad básica sin espacio ni puntuación. Un ejemplo es *m* en mL, mililitro (10^{-3} L). Ya que por razones históricas el kilo, que es la unidad de referencia del SI para la masa, ya tiene un prefijo, los múltiplos para la masa deben derivarse aplicando el multiplicador a la unidad *gramo* y no a *kilogramo*; entonces, 10^{-9} kg se expresa como microgramos (10^{-6} g) y se abrevia μg.

www.FreeLibros.com

Tabla 1-1 Múltiplos de unidades

Prefijo	Abreviatura	Multiplicador	Prefijo	Abreviatura	Multiplicador
deci	d	10^{-1}	deca	da	10
centi	c	10^{-2}	hecto	h	10^{2}
mili	m	10^{-3}	kilo	k	10^{3}
micro	μ	10^{-6}	mega	M	10^{6}
nano	n	10^{-9}	giga	G	10^{9}
pico	p	10^{-12}	tera	T	10^{12}
femto	f	10^{-15}	peta	P	10^{15}
atto	a	10^{-18}	exa	E	10^{18}

Es posible combinar las unidades simples para obtener unidades compuestas que se puedan manipular algebraicamente.

EJEMPLO 1 La unidad de volumen en el SI es el metro cúbico (m^3), porque

$$\text{Volumen} = \text{longitud} \times \text{longitud} \times \text{longitud} = \text{m} \times \text{m} \times \text{m} = \text{m}^3$$

EJEMPLO 2 La unidad de velocidad es una unidad de longitud (distancia) dividida entre una unidad de tiempo:

$$\text{Velocidad} = \frac{\text{distancia}}{\text{tiempo}} = \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

EJEMPLO 3 La unidad de densidad es la unidad de masa dividida entre la unidad de volumen:

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Los símbolos de las unidades compuestas se pueden expresar en los formatos siguientes:

1. Multiplicación de unidades. Ejemplo: *kilogramo segundo*.
   - *a*) Con un punto entre las unidades — $\text{kg} \cdot \text{s}$
   - *b*) Con un espacio sin punto — kg s (*no se usa en este libro*)
2. División de unidades. Ejemplo: *metro por segundo*.
   - *a*) Con un signo de división — $\frac{\text{m}}{\text{s}}$ (o bien, m/s)
   - *b*) Con una potencia negativa — $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (o bien, m s^{-1})

El uso de la palabra *por* en una definición equivale a *dividir entre* en la forma matemática [vea 2*a*) arriba]. Además, los símbolos no se manejan como abreviaturas, por lo que no se pone un punto después, a menos que sea el final de una oración.

Hay unidades que no pertenecen al SI que se utilizan mucho. En la tabla 1-2 se muestra una lista de los símbolos de uso común, tanto de unidades del SI como de algunas no pertenecientes a él. Los símbolos de la lista se emplean en este libro; sin embargo, hay otros que se irán presentando en el momento pertinente para ayudar en la resolución de problemas y en las comunicaciones.

TEMPERATURA

Se puede definir la *temperatura* como la propiedad de un cuerpo que determina la dirección del flujo de calor. Esto significa que dos cuerpos a la misma temperatura puestos en contacto entre sí no efectúan una transferencia de calor.

www.FreeLibros.com

Tabla 1-2 Algunas unidades SI y otras no pertenecientes a él

Cantidad física	Nombre de la unidad	Símbolo de la unidad	Definición
Longitud	Angstrom	Å	10^{-10} m
	pulgada	pulg	2.54×10^{-10} m
	metro (SI)	m	
Área	metro cuadrado (SI)	m^2	
Volumen	metro cúbico (SI)	m^3	
	litro	L	dm^3, 10^{-3} m^3
	centímetro cúbico	cm^3, mL	
Masa	unidad de masa atómica	u	1.66054×10^{-27} kg
	libra	lb	0.45359237 kg
Densidad	kilogramo por metro cúbico (SI)	kg/m^3	
	gramo por mililitro	g/mL	
	o gramo por centímetro cúbico	*o* g/cm^3	
Fuerza	Newton (SI)	N	$kg \cdot m/s^2$
Presión	pascal (SI)	Pa	N/m^2
	bar	bar	10^5 Pa
	atmósfera	atm	101 325 Pa
	torr (milímetros de mercurio)	torr (mm Hg)	atm/760 *o* 133.32 Pa

Por otra parte, si se ponen en contacto dos cuerpos con temperaturas distintas, el calor fluye del más caliente al más frío. La unidad SI de temperatura es el *kelvin*; 1 kelvin (K) se define como 1/273.16 veces la temperatura del *punto triple* del agua. El *punto triple* es la temperatura a la que el agua líquida se encuentra en equilibrio con el hielo (agua sólida) a la presión ejercida sólo por el vapor de agua. La mayoría de las personas están más familiarizadas con el *punto de congelación normal* del agua (273.15 K), que sólo es 0.01 K menor que el punto triple del agua. El *punto de congelación normal* del agua es la temperatura a la que coexisten el agua y el hielo en equilibrio con aire a presión atmosférica normal (1 atm).

La unidad SI de temperatura se define de forma que 0 K es la temperatura del cero absoluto. La escala SI o Kelvin se denomina con frecuencia *escala de temperatura absoluta*. Aunque parece que no se puede alcanzar el cero absoluto, se ha aproximado a menos de 10^{-4} K.

OTRAS ESCALAS DE TEMPERATURA

En la escala *Celsius* de uso común (nombre tradicional: *escala centígrada*), una diferencia de temperatura de un grado es igual que un grado en la escala Kelvin. El punto de ebullición normal del agua es 100°C; su punto de congelación normal, 0°C, y el cero absoluto es −273.15°C.

Una diferencia de un grado en la escala *Fahrenheit* equivale exactamente a 5/9 K. El punto de ebullición normal del agua es 212°F; su punto de congelación normal, 32°F, y el cero absoluto es −459.67°F.

En la figura 1-1 se ilustra la relación entre las tres escalas. La conversión de una escala a otra se hace con las ecuaciones que se muestran a continuación. Las ecuaciones de la derecha representan una reorganización de las ecuaciones de la izquierda. No es necesario memorizar dos ecuaciones que se utilizan para el mismo cálculo: es suficiente aprenderse una de ellas, sustituir los valores y despejar la incógnita.

$$K = °C + 273.15 \qquad \text{o} \qquad °C = K - 273.15$$

$$°F = \frac{9}{5}\,°C + 32 \qquad \text{o} \qquad °C = \frac{5}{9}\,(°F - 32)$$

www.FreeLibros.com

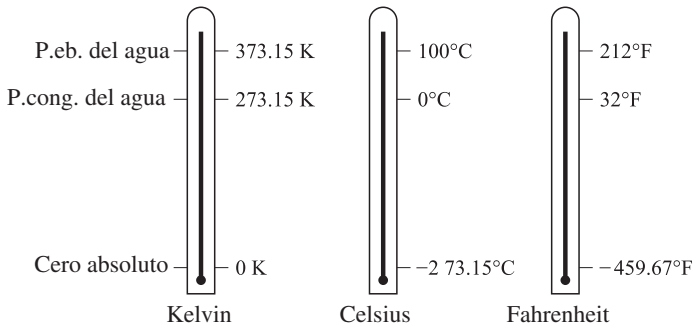


Figura 1-1

USO CORRECTO E INCORRECTO DE LAS UNIDADES

Es común omitir las unidades asociadas con algunas mediciones (como cm, kg, g/mL, pie/s); sin embargo, la omisión de unidades puede ocasionar confusiones en la resolución de problemas. Si se presta atención a las unidades y se mantienen durante la resolución de los problemas se ayuda a determinar si la respuesta es correcta. Cuando las cantidades físicas se someten a operaciones matemáticas, las unidades acompañan a los números y sufren las mismas operaciones. Debe tenerse en cuenta que las cantidades no pueden sumarse ni restarse directamente a menos que tengan no sólo las mismas dimensiones, sino también las mismas unidades. Además, las unidades se pueden simplificar durante las operaciones de multiplicación o división. Las unidades del resultado deben coincidir con la naturaleza de la dimensión (por ejemplo, la longitud no se puede expresar en gramos).

EJEMPLO 4 No es posible sumar 5 horas (tiempo) con 20 millas/hora (velocidad), debido a que *tiempo* y *velocidad* tienen distinto significado físico. Si se tiene que sumar 2 lb (masa) y 4 kg (masa), primero se deben convertir lb a kg o kg a lb. Sin embargo, se pueden combinar cantidades de diversos tipos en las multiplicaciones o divisiones, ya que *las unidades, al igual que los números* se apegan a las leyes algebraicas de multiplicación, elevación al cuadrado, división y simplificación. Es importante recordar estos conceptos:

1. $6\,\text{L} + 2\,\text{L} = 8\,\text{L}$
2. $(5\,\text{cm})(2\,\text{cm}^2) = 10\,\text{cm}^3$
3. $(3\,\text{pie}^3)(200\,\text{lb/pie}^3) = 600\,\text{lb}$
4. $(2\,\text{s})(3\,\text{m/s}^2) = 6\,\text{m/s}$
5. $\dfrac{15\,\text{g}}{3\,\text{g/cm}^3} = 5\,\text{cm}^3$

MÉTODO DEL FACTOR UNITARIO

Una forma de resolver problemas consiste en analizar las unidades. En los libros de texto esta técnica se denomina *método del factor unitario* o *análisis dimensional*. En esencia, la resolución de un problema se logra al convertir la o las unidades de los datos del problema a la o las unidades finales que se desean, mediante la multiplicación por una fracción llamada *factor unitario* o tan sólo *factor*. El numerador y el denominador del factor deben representar la misma cantidad (mL/mL, pie/pie, *y no* mL/L, pie/pulg).

EJEMPLO 5 Convierta 5.00 pulgadas a centímetros.

El factor unitario adecuado es 2.54 cm/1 pulg. El resultado de este problema se obtiene al multiplicar el valor problema de 5.00 pulgadas por el factor, de manera que se simplifiquen las dimensiones.

$$5.00\,\text{pulg} \times \frac{2.54\,\text{cm}}{1\,\text{pulg}} = 12.7\,\text{cm}$$

Observe que se simplifican las pulgadas (pulg) y sólo se obtienen centímetros (cm).

www.FreeLibros.com

EJEMPLO 6 ¿Cuál es el peso, en gramos, de siete clavos tomados de un lote de clavos que pesa 0.765 kg por gruesa?

$$7 \text{ clavos} \times \frac{1 \text{ gruesa de clavos}}{144 \text{ clavos}} \times \frac{0.765 \text{ kg}}{1 \text{ gruesa de clavos}} \times \frac{1\,000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} = 37.2 \text{ g}$$

Como en el ejemplo 5, la simplificación de las unidades ayuda a la resolución del problema.

La resolución contiene un factor unitario de dimensiones mixtas (0.765 kg/1 gruesa de clavos). El factor unitario no está compuesto de medidas universalmente equivalentes, porque una gruesa de distintas clases de clavos tiene diferente peso. Habrá muchos ejemplos parecidos durante todos sus cursos así como en este libro.

ESTIMACIÓN DE LOS RESULTADOS NUMÉRICOS

Cuando se resuelven problemas suponemos que la calculadora funciona bien, que todos los números se introdujeron en ella y se teclearon en forma correcta. Suponga que una o más de estas consideraciones son incorrectas, ¿se aceptará tal resultado? Una destreza importante es determinar, por inspección visual, un resultado aproximado. Tiene especial importancia el orden de magnitud correcto, representado por el lugar del punto decimal puede (o por la potencia de 10). En ocasiones, el resultado puede tener los dígitos correctos, pero el punto decimal estar en el lugar equivocado. Con un poco de práctica para aprender cómo estimar resultados, y algo de tiempo para hacer la estimación al resolver problemas, es posible mejorar apreciablemente la exactitud de aquéllos (y nuestras calificaciones).

EJEMPLO 7 Observe la multiplicación: $122 \text{ g} \times 0.0518 = 6.32 \text{ g}$. La inspección visual indica que 0.0518 es un poco mayor que 1/20 (que es 0.05). El valor de 1/20 de 122 es un poco mayor que 6. Tal relación indica que el resultado debe ser un poco mayor que 6 g, y eso sucede. Suponga que se hubiera obtenido como resultado 63.2 g; esa respuesta no es lógica, porque es mucho mayor que el resultado estimado, cercano a 6 g.

La estimación del resultado sólo indica un valor aproximado, llamado con frecuencia *estimado* o *estimación*. En realidad, esos estimados sólo necesitan tener la suficiente exactitud para proporcionar el lugar correcto del punto decimal.

EJEMPLO 8 Calcule la potencia necesaria para elevar 639 kg masa a 20.74 m en 2.120 minutos. La solución correcta es:

$$\frac{639 \text{ kg} \times 20.74 \text{ m} \times 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}}{2.120 \text{ min} \times 60 \text{ s/min}} = 1\,022 \text{ J/s} = 1\,022 \text{ watts}$$

Aun cuando no esté familiarizado con los conceptos y las unidades, es posible juzgar si el resultado es lógico. Puede generar rápidamente una estimación escribiendo cada término en notación exponencial con una cifra significativa. A continuación, combine mentalmente las potencias de diez y, por separado, los multiplicadores, para estimar el resultado:

Numerador:	$6 \times 10^2 \times 2 \times 10^1 \times 1 \times 10^1 = 12 \times 10^4$
Denominador:	$2 \times 6 \times 10^1 = 12 \times 10^1$
Numerador/denominador:	10^3 o 1 000, estimado; se compara con 1 022, calculado

PROBLEMAS RESUELTOS

UNIDADES BASADAS EN MASA O LONGITUD

1.1. En los siguientes ejemplos se ilustran conversiones entre diversas unidades de longitud, volumen o masa:

1 pulgada = 2.54 cm = 0.0254 m = 25.4 mm = 2.54×10^7 nm
1 pie = 12 pulg = 12 pulg × 2.54 cm/pulg = 30.48 cm = 0.3048 m = 304.8 mm
1 litro = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3
1 milla = 5 280 pies = 1.609×10^5 cm = 1.609×10^3 m = 1.609 km = 1.609×10^6 mm
1 libra = 0.4536 kg = 453.6 g = 4.536×10^5 mg
1 ton métrica = 1 000 kg = 10^6 g (*o bien,* 1×10^6 g)

www.FreeLibros.com

1.2. Convierta 3.50 yardas a: *a*) milímetros, *b*) metros. De acuerdo con la tabla 1-2, el factor de conversión entre las unidades de los sistemas inglés y métrico (SI) es 1 pulg/2.54 cm (2.54×10^{-2} m).

a)
$$3.50\,\text{yd} \times \frac{36\,\text{pulg}}{1\,\text{yd}} \times \frac{2.54\,\text{cm}}{1\,\text{pulg}} \times \frac{10\,\text{mm}}{1\,\text{cm}} = 3.20 \times 10^3\,\text{mm}$$

Observe que fue necesario utilizar tres factores de conversión. Las unidades yd, pulg y cm se simplifican y queda la unidad que se requiere, mm.

b)
$$3.20 \times 10^3\,\text{mm} \times \frac{1\,\text{m}}{10^3\,\text{mm}} = 3.20\,\text{m}$$

1.3. Convierta: *a*) 14.0 cm y *b*) 7.00 m a pulgadas.

a)
$$14.0\,\text{cm} = (14\,\text{cm})\left(\frac{1\,\text{pulg}}{2.54\,\text{cm}}\right) = 5.51\,\text{pulg} \quad \text{o bien} \quad 14.0\,\text{cm} = \frac{14.0\,\text{cm}}{2.54\,\text{cm/pulg}} = 5.51\,\text{pulg}$$

El factor de conversión que se usó en la parte *a*) se expresa en un renglón (1 pulg/2.54 cm) en la parte *b*). La versión de un renglón es mucho más cómoda para escribir y teclear para muchas personas.

b)
$$700\,\text{m} = (7.00\,\text{m})(100\,\text{cm/1 m})(1\,\text{pulg}/2.54\,\text{cm}) = 276\,\text{pulg}$$

Nota: La resolución anterior contiene conjuntos de paréntesis que en realidad no son necesarios. Los autores se toman la libertad, a lo largo del libro, de usar paréntesis para enfatizar, así como para aislar apropiadamente los datos.

1.4. ¿Cuántas pulgadas cuadradas hay en un metro cuadrado?

Un metro cuadrado tiene dos dimensiones: longitud y ancho ($A = L \times W$). Si se calcula la longitud de un metro en pulgadas, todo lo que se debe hacer es elevar al cuadrado esa medición.

$$1\,\text{m} = (1\,\text{m})(100\,\text{cm/1 m})(1\,\text{pulg}/2.54\,\text{cm}) = 39.37\,\text{pulg}$$

$$1\,\text{m}^2 = 1\,\text{m} \times 1\,\text{m} = 39.37\,\text{pulg} \times 39.37\,\text{pulg} = (39.37\,\text{pulg})^2 = 1\,550\,\text{pulg}^2$$

Observe que el factor de conversión es una relación; se puede elevar al cuadrado sin cambiar la relación, lo que conduce a otra técnica para llegar a la resolución. Debe ponerse especial atención a la forma en que se simplifican las unidades.

$$1\,\text{m}^2 = (1\,\text{m})^2\left(\frac{100\,\text{cm}}{1\,\text{m}}\right)^2\left(\frac{1\,\text{pulg}}{2.54\,\text{cm}}\right)^2 = \frac{(100)^2}{(2.54)^2}\,\text{pulg}^2 = 1\,550\,\text{pulg}^2$$

1.5. *a*) ¿Cuántos centímetros cúbicos hay en un metro cúbico? *b*) ¿Cuántos litros hay en un metro cúbico? *c*) ¿Cuántos centímetros cúbicos hay en un litro?

a)
$$1\,\text{m}^3 = (1\,\text{m})^3\left(\frac{100\,\text{cm}}{1\,\text{m}}\right)^3 = (100\,\text{cm})^3 = 1\,000\,000\,\text{cm}^3 = 10^6\,\text{cm}^3$$

b)
$$1\,\text{m}^3 = (1\,\text{m})^3\left(\frac{10\,\text{dm}}{1\,\text{m}}\right)^3\left(\frac{1\,\text{L}}{1\,\text{dm}^3}\right) = 10^3\,\text{L}$$

c)
$$1\,\text{L} = 1\,\text{dm}^3 = (1\,\text{dm})^3\left(\frac{10\,\text{cm}}{1\,\text{dm}}\right)^3 = 10^3\,\text{cm}^3$$

Los resultados también se pueden escribir como 1×10^6 cm^3, 1×10^3 L y 1×10^3 cm^3, respectivamente.

1.6. Calcule la capacidad, en litros, de un tanque de 0.6 m de longitud (L), 10 cm de ancho (W) y 50 mm de profundidad (D).

www.FreeLibros.com

Debido a que los datos son las dimensiones del tanque, y $V = L \times W \times D$ (profundidad = altura, el nombre más común de esta dimensión), lo que se debe hacer es convertir las diversas cantidades a dm ($1\ dm^3 = 1\ L$).

$$\text{Volumen} = \text{Longitud} \times \text{Ancho} \times \text{Profundidad}$$

$$\text{Volumen} = (0.6\,\text{m})\left(\frac{10\,\text{dm}}{1\,\text{m}}\right) \times (10\,\text{cm})\left(\frac{1\,\text{dm}}{10\,\text{cm}}\right) \times (50\,\text{mm})\left(\frac{1\,\text{dm}}{100\,\text{mm}}\right)$$

$$\text{Volumen} = (6\,\text{dm}) \times (1\,\text{dm}) \times (0.5\,\text{dm}) = 3\,\text{dm}^3 = 3\,\text{L}$$

1.7. Calcule la masa de 66 lb de azufre en: *a*) kilogramos y *b*) gramos. *c*) Calcule la masa de 3.4 kg de cobre en libras.

a) $66\,\text{lb} = (66\,\text{lb})(0.4536\,\text{kg/lb}) = 30\,\text{kg}$ o bien $66\,\text{lb} = (66\,\text{lb})(1\,\text{kg}/2.2\,\text{lb}) = 30\,\text{kg}$

b) $66\,\text{lb} = (66\,\text{lb})(453.6\,\text{g/lb}) = 30\,000\,\text{g}$ o bien $3.0 \times 10^4\,\text{g}$

c) $3.4\,\text{kg} = (3.4\,\text{kg})(2.2\,\text{lb/kg}) = 7.5\,\text{lb}$

UNIDADES COMPUESTAS

1.8. Los ácidos grasos se expanden en forma espontánea sobre el agua y forman una película monomolecular. Una disolución de benceno que contiene 0.10 mm^3 de ácido esteárico se deja gotear sobre un recipiente lleno de agua. El ácido es insoluble en agua y se extiende sobre la superficie formando una película continua que cubre un área de 400 cm^2, después de que se ha evaporado todo el benceno. ¿Cuál es el espesor promedio de la película en *a*) nanómetros y *b*) en angstroms?

Debido a que $1\,\text{mm}^3 = (10^{-3}\,\text{m})^3 = 10^{-9}\,\text{m}^3$ y $1\,\text{cm}^2 = (10^{-2}\,\text{m})^2 = 10^{-4}\,\text{m}^2$

a)
$$\text{Espesor de la película} = \frac{\text{volumen}}{\text{área}} = \frac{(0.10\,\text{mm}^3)(10^{-9}\,\text{m}^3/\text{mm}^3)}{(400\,\text{cm}^2)(10^{-4}\,\text{m}^2/\text{cm}^2)} = 2.5 \times 10^{-9}\,\text{m} = 2.5\,\text{nm}$$

b)
$$\text{Espesor de la película} = 2.5 \times 10^{-9}\,\text{m} \times 10^{10}\,\text{Å/m} = 25\,\text{Å}$$

1.9. Una presión de una atmósfera es igual a 101.3 kPa. Exprese esta presión en libras fuerza (lbf) por pulgada cuadrada. (La libra fuerza, lbf, es igual a 4.448 newtons, N.)

$$1\,\text{atm} = 101.3\,\text{kPa} = \left(\frac{101.3 \times 10^3\,\text{N}}{1\,\text{m}^2}\right)\left(\frac{1\,\text{lbf}}{4.48\,\text{N}}\right)\left(\frac{2.54 \times 10^{-2}\,\text{m}}{1\,\text{pulg}}\right)^2 = 14.69\,\text{lbf/pulg}^2$$

Se debe tener en cuenta que el factor de conversión de metros (m) a pulgadas (pulg) se eleva al cuadrado, para obtener el factor de conversión de m^2 a $pulg^2$.

1.10. Un atleta olímpico puede correr 100 metros en unos 10.0 segundos. Exprese esa velocidad en: *a*) kilómetros por hora y *b*) millas por hora.

a)
$$\frac{100\,\text{m}}{10.0\,\text{s}} \times \frac{1\,\text{km}}{1\,000\,\text{m}} \times \frac{60\,\text{s}}{1\,\text{min}} \times \frac{60\,\text{min}}{1\,\text{hr}} = 36.0\,\text{km/hr}$$

b)
$$36.0\,\text{km/hr} \times 1\,\text{mi}/1.609\,\text{km} = 22.4\,\text{mi/hr}$$

Observe que en el apartado *b*) de este problema se requiere la información de la parte *a*).

1.11. En 1978, los 7.9 millones de habitantes de la ciudad de Nueva York mantenían un consumo diario per cápita de 656 litros de agua. ¿Cuántas toneladas métricas (10^3 kg) de fluoruro de sodio (45% de flúor en peso) se necesitarán al año para dotar esta agua con una dosis fortalecedora de 1 parte (en peso) de flúor por millón de partes de agua? La densidad del agua es 1.000 g/cm^3 o 1.000 kg/L.

www.FreeLibros.com

Un buen comienzo es calcular la masa de agua, en toneladas, requerida por año.

$$\left(7.9 \times 10^6 \text{ personas}\right)\left(\frac{656\,\text{L agua}}{\text{persona} \cdot \text{día}}\right)\left(\frac{365\text{ días}}{\text{año}}\right)\left(\frac{1\,\text{kg agua}}{1\,\text{L agua}}\right)\left(\frac{1\text{ ton métrica}}{1\,000\,\text{kg}}\right) = 1.89 \times 10^9\ \frac{\text{ton métricas agua}}{\text{año}}$$

Observe que todas las unidades se anulan, excepto toneladas métricas de agua/año, que se necesitarán en el siguiente paso.

Ahora se calcula la masa total de fluoruro de sodio, en toneladas, necesaria cada año.

$$1.89 \times 10^9 \left(\frac{\text{ton (métricas) agua}}{\text{año}}\right)\left(\frac{1\text{ ton flúor}}{10^6\text{ ton agua}}\right)\left(\frac{1\text{ ton fluoruro de sodio}}{0.45\text{ ton flúor}}\right) = 4.2 \times 10^3\ \frac{\text{ton fluoruro de sodio}}{\text{año}}$$

1.12. Para medir la contaminación del aire, se succionó éste a través de un filtro con un flujo de 26.2 litros por minuto, durante 48.0 horas. El filtro ganó 0.0241 gramos en su masa por las partículas sólidas que atrapó. Exprese la concentración de los contaminantes sólidos en el aire en microgramos por metro cúbico.

$$\frac{(0.0241\text{ g})(106\,\mu\text{g}/\,1\text{ g})}{(48.0\,\text{h})(60\,\text{min}/\,\text{h})(1\,\text{min}/\,26.2\,\text{L})(1\,\text{L}/\,1\,\text{dm}^3)(10\,\text{dm}/\,1\,\text{m})^3} = 319\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$$

1.13. Calcule la densidad, en g/cm^3, de un cuerpo que pesa 420 g (es decir, cuya masa es 420 g) y que posee un volumen de 52 cm^3.

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{420\text{ g}}{52\text{ cm}^3} = 8.1\text{ g/cm}^3$$

1.14. Exprese la densidad del cuerpo anterior en las unidades SI estándar, kg/m^3.

$$\left(\frac{8.1\text{ g}}{1\text{ cm}^3}\right)\left(\frac{1\text{ kg}}{1\,000\text{ g}}\right)\left(\frac{100\text{ cm}}{1\text{ m}}\right)^3 = 8.1 \times 10^3\text{ kg/m}^3$$

1.15. ¿Qué volumen ocupan 300 g de mercurio? La densidad del mercurio es 13.6 g/cm^3.

$$\text{Volumen} = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{300\text{ g}}{13.6\text{ g/cm}^3} = 22.1\text{ cm}^3$$

1.16. La densidad del hierro colado es 7 200 kg/m^3. Calcule la densidad en libras por pie cúbico.

$$\text{Densidad} = \left(7\,200\,\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right)\left(\frac{1\text{ lb}}{0.4536\text{ kg}}\right)\left(\frac{0.3048\text{ m}}{1\text{ pie}}\right)^3 = 449\text{ lb/pie}^3$$

Las dos conversiones se tomaron del problema 1.1.

1.17. Una pieza colada de una aleación, en forma de disco, pesó 50.0 g. El disco tenía 0.250 pulgadas de espesor y 1.380 pulgadas de diámetro. ¿Qué densidad tiene la aleación, en g/cm^3?

$$\text{Volumen} = \left(\frac{\pi d^2}{4}\right)h = \left(\frac{\pi(1.380\text{ pulg})^2(0.250\text{ pulg})}{4}\right)\left(\frac{2.54\text{ cm}}{1\text{ pulg}}\right)^3 = 6.13\text{ cm}^3$$

$$\text{Densidad de la aleación} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} = \frac{50.0\text{ g}}{6.13\text{ cm}^3} = 8.15\text{ g/cm}^3$$

1.18. La densidad del zinc es 455 lb/pie^3. Calcule la masa, en gramos, de 9.00 cm^3 de zinc.

La solución del problema comienza con el cálculo de la densidad en g/cm^3.

$$\left(455\frac{\text{lb}}{\text{pie}^3}\right)\left(\frac{1\text{ pie}}{30.48\text{ cm}}\right)^3\left(\frac{453.6\text{ g}}{1\text{ lb}}\right) = 7.29\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

A continuación es posible calcular la masa total de zinc.

$$(9.00\,\text{cm}^3)(7.29\,\text{g/cm}^3) = 65.6\,\text{g}$$

www.FreeLibros.com

1.19. El ácido que se utiliza en los acumuladores tiene una densidad de 1.285 g/cm^3 y contiene 38% en peso de H_2SO_4. ¿Cuántos gramos de H_2SO_4 puro hay en un litro de ácido de acumulador?

1 cm^3 de ácido tiene una masa de 1.285 g. Entonces, 1 L de ácido (1 000 cm^3) tiene 1 285 g de masa. Como 38.0% del peso (en masa) del ácido es H_2SO_4 puro, la cantidad de H_2SO_4 en 1 L de ácido de acumulador es

$$0.380 \times 1\,285 \text{ g} = 488 \text{ g}$$

Esta ecuación se puede expresar, formalmente, como se muestra:

$$\text{Masa de } H_2SO_4 = (1\,285 \text{ g } H_2SO_4)\left(\frac{38 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g } H_2SO_4}\right) = 488 \text{ g } H_2SO_4$$

La información del problema generó el factor de conversión usando la relación de H_2SO_4 puro entre la disolución de H_2SO_4.

$$\frac{38 \text{ g } H_2SO_4}{100 \text{ g de disolución de } H_2SO_4}$$

Es en extremo relevante tener en cuenta que este factor de conversión sólo es válido para las condiciones del presente problema. Sin embargo, el factor de conversión indica que cada 100 g de tal disolución de ácido en particular contiene 38 g de H_2SO_4, información importante para las explicaciones anteriores, tanto la lógica como la formal. En los capítulos siguientes se utilizarán factores especiales de conversión, generados y válidos sólo para casos particulares. Naturalmente, también se usarán conversiones de validez universal.

1.20. *a*) Calcule la masa de HNO_3 puro por cm^3 del ácido concentrado, cuyo análisis muestra 69.8% en peso de HNO_3 y una densidad de 1.42 g/cm^3. *b*) Calcule la masa de HNO_3 puro en 60.0 cm^3 de ácido concentrado. *c*) ¿Qué volumen de ácido concentrado contiene 63.0 g de HNO_3 puro?

a) 1 cm^3 de ácido tiene 1.42 g de masa. Debido a que 69.8% de la masa total del ácido es HNO_3 puro, la cantidad de gramos de HNO_3 en 1 cm^3 es

$$0.698 \times 1.42 \text{ g} = 0.991 \text{ g}$$

b) La masa de HNO_3 en 60.0 cm^3 del ácido = (60.0 cm^3)(0.991 g/cm^3) = 59.5 g de HNO_3.

c) 63.0 g de HNO_3 están contenidos en

$$\frac{63.0 \text{ g}}{0.991 \text{ g/cm}^3} = 63.6 \text{ cm}^3 \text{ de ácido}$$

TEMPERATURA

1.21. El alcohol etílico *a*) hierve a 78.5°C y se congela a −117°C, a una atmósfera de presión. Convierta estas temperaturas a la escala Fahrenheit.

Utilice la siguiente conversión:

$$^\circ\text{F} = \frac{9}{5}\,^\circ\text{C} + 32$$

a) $$\left(\frac{9}{5} \times 78.5^\circ\text{C}\right) + 32 = 173^\circ\text{F}$$

b) $$\left(\frac{9}{5} \times -117^\circ\text{C}\right) + 32 = -179^\circ\text{F}$$

1.22. El mercurio *a*) hierve a 675°F y *b*) se solidifica a −38.0°F, a una atmósfera de presión. Exprese estas temperaturas en grados Celsius.

www.FreeLibros.com

Use la siguiente conversión:

$$°C = \frac{5}{9}(°F - 32)$$

a) $\frac{5}{9}(675 - 32) = 357°C$

b) $\frac{5}{9}(-38.0 - 32) = -38.9\,°C$

1.23. Pase *a*) 40°C y *b*) −5°C a la escala Kelvin.

Utilice la siguiente conversión:

$$°C + 273 = K$$

a) $40°C + 273 = 313\ K$

b) $-5°C + 273 = 268\ K$

1.24. Convierta *a*) 220 K y *b*) 498 K a la escala Celsius.

Use la siguiente conversión:

$$K - 273 = °C$$

a) $220\,K - 273 = -53\,°C$

b) $498\,K - 273 = 225\,°C$

1.25. Durante un experimento, la temperatura en el laboratorio aumentó 0.8°C. Exprese tal incremento en grados Fahrenheit.

Los *intervalos* de temperatura se convierten en forma distinta a las temperaturas *indicadas*. Para los intervalos, como puede verse en la figura 1-1,

$$100°C = 180°F, \text{ es decir, } 5°C = 9°F$$

por lo que

$$\left(\frac{9°F}{5°C}\right)(0.8°C) = 1.4°F$$

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

UNIDADES BASADAS EN MASA O LONGITUD

1.26. *a*) Exprese 3.69 m en kilómetros, en centímetros y en milímetros. *b*) Exprese 36.24 mm en centímetros y en metros.

Resp. *a*) 0.00369 km, 369 cm, 3 690 mm; *b*) 3.624 cm, 0.03624 m

1.27. Determine la cantidad de *a*) milímetros en 10 pulg, *b*) pies en 5 m, *c*) centímetros en 4 pies 3 pulg.

Resp. *a*) 254 mm; *b*) 16.4 pies; *c*) 130 cm

1.28. En el adiestramiento de los oficiales de fuerzas especiales que les pide realizar tiros largos, de unas 300 yardas, ¿a qué distancia se encuentra el blanco si se mide en *a*) pies, *b*) metros y *c*) kilómetros?

Resp. *a*) 900 pies; *b*) 274 m; *c*) 0.27 km

1.29. Se determina que una bala recuperada salió de un revólver 38 especial. La bala mide 0.378 pulgadas de diámetro, ¿qué cantidad se debe anotar en el sistema métrico usando cm?

Resp. 1.04 cm

www.FreeLibros.com

1.30. Exprese *a*) 14.0 pulg, *b*) 7.00 yd, en cm.

Resp. *a*) 35.6 cm; *b*) 640 cm

1.31. Un rollo de cinta amarilla para señalar la escena de un crimen contiene 250 yardas. Debe marcarse una zona rectangular de 42 m por 31 m, ¿cuántas yardas quedarán de esa cinta?

Resp. 90 yd

1.32. Se planea construir un puente colgante de $\frac{1}{4}$ de milla que necesitará el tendido de 16 millas de cable de 150 hilos (150 alambres trenzados). ¿Cuál es la longitud mínima (sin tener en cuenta el torcimiento), en km, de alambre de acero que debe producir el fabricante del cable?

Resp. 3 862 km

1.33. El hombre promedio puede correr a una velocidad máxima de 22 mi/h. Exprese esa velocidad en *a*) kilómetros por hora, y *b*) en metros por segundo.

Resp. *a*) 35.4 km/h; *b*) 9.83 m/s.

1.34. Convierta el volumen molar, 22.4 litros, en centímetros cúbicos, en metros cúbicos y en pies cúbicos.

Resp. 22 400 cm^3; 0.0224 m^3; 0.791 $pies^3$

1.35. Exprese el peso (la masa) de 32 g de oxígeno en miligramos, en kilogramos y en libras.

Resp. 32 000 mg; 0.032 kg; 0.0705 lb

1.36. ¿Cuántos gramos hay en 5.00 lb de sulfato de cobre? ¿Cuántas libras hay en 4.00 kg de mercurio? ¿Cuántos miligramos hay en 1 lb 2 oz de azúcar?

Resp. 2 270 g; 8.82 lb; 510 000 mg

1.37. Convierta el peso (la masa) de un auto compacto de 2 176 lb en: *a*) kilogramos; *b*) toneladas métricas; *c*) toneladas cortas (1 ton = 2 000 lb).

Resp. *a*) 987 kg; *b*) 0.987 toneladas métricas; *c*) 1.088 ton cortas

1.38. El acero que se emplea en la fabricación del cable (16 mi, diámetro 12 cm; supóngalo macizo; $V_{\text{cilindro}} = \pi r^2 h$) para el puente del problema 1.32 tiene 8.65 g/cm^3 de densidad. El cable se puede hilar a partir de un bloque macizo del metal. ¿Cuál sería el peso del bloque en: *a*) kg; *b*) lb, y *c*) toneladas?

Resp. *a*) 1.01×10^7 kg; *b*) 2.2×10^7 lb; *c*) 1 110 ton (1.01×10^4 toneladas métricas)

1.39. El color de la luz depende de su longitud de onda. Los rayos de longitud de onda máxima visibles, en el extremo rojo del espectro visible, tienen 7.8×10^{-7} m de longitud. Exprese esa longitud en micrómetros, en nanómetros y en angstroms.

Resp. 0.78 μm; 780 mm; 7 800 Å

1.40. Una persona promedio no debe ingerir más de 60 gramos de grasa en su dieta diaria. Un paquete de galletas con chispas de chocolate ostenta las etiquetas "1 porción equivale a 3 galletas" y "grasa: 6 gramos por porción". ¿Cuántas galletas se pueden ingerir sin exceder 50% de la ingesta de la grasa máxima recomendada?

Resp. 15 galletas

1.41. En un cristal de platino, los centros de los átomos están separados 2.8 Å. ¿Cuántos átomos habría en una línea de un centímetro?

Resp. 3.5×10^7 átomos

1.42. La iridiscencia azul de las alas de una mariposa se debe a estrías separadas entre sí 0.15 μm, medidas con el microscopio electrónico. ¿Cuál es esa distancia en centímetros? ¿Cómo se compara esa distancia con la longitud de onda de la luz azul, aproximadamente 4 500 Å?

Resp. 1.5×10^{-5} cm, 1/3 de la longitud de onda de la luz azul

1.43. Un hombre promedio necesita unos 2.00 mg de riboflavina (vitamina B_2) al día. ¿Cuántas libras de queso debe comer aquél diariamente si ésa fuera la única fuente de riboflavina y el queso contuviera 5.5 μg de riboflavina por gramo?

Resp. 0.80 lb/día

www.FreeLibros.com

1.44. Cuando se diluye una muestra de sangre de una persona saludable hasta 200 veces su volumen inicial, y se examina al microscopio en una capa de 0.10 mm de espesor, se encuentra un promedio de 30 glóbulos rojos por cada cuadrado de 100 $\times$ 100 micrómetros. *a*) ¿Cuántos glóbulos rojos hay en un milímetro cúbico de sangre? *b*) La vida promedio de los glóbulos rojos es 1 mes, y el volumen de sangre de cierto paciente es de 5 L, aproximadamente. ¿Cuántos glóbulos rojos se generan por segundo en la médula ósea de ese paciente?

Resp. *a*) 6×10^6 glóbulos/mm^3; *b*) 1×10^7 glóbulos/s

1.45. Un catalizador poroso para reacciones químicas tiene una superficie interna de 800 m^2 por cm^3 del material a granel. Cincuenta por ciento del volumen a granel consiste en poros (huecos) y el otro 50% del volumen está formado por sustancia maciza. Suponga que todos los poros son tubos cilíndricos uniformes de diámetro d y longitud l, y que el área total interna medida es el área total de las superficies curvas de los tubos. ¿Cuál es el diámetro de cada poro? (*Sugerencia:* Calcule la cantidad n de tubos por cm^3 del granel, en función de l y d, utilizando la fórmula del volumen de un cilindro, $CV = 0.25\,\pi d^2 l$. Después, aplique la fórmula de la superficie de un cilindro, $S = \pi dl$, a las superficies cilíndricas de los n tubos.

Resp. 25 Å

1.46. Suponga que un neumático de hule pierde una capa de una molécula de espesor en su superficie durante cada revolución sobre el pavimento. (Por "molécula" se entiende una unidad de monómero.) Considere que en promedio las moléculas tienen 7.50 Å de espesor, que la rodada del neumático tiene 35.6 cm de radio y 19.0 cm de ancho. En un viaje de 483 km, *a*) ¿cuánto se reduce el radio (en mm)?, y *b*) ¿qué volumen de hule (en cm^3) se pierde en cada neumático?

Resp. *a*) 0.162 mm; *b*) 68.8 cm^3

UNIDADES COMPUESTAS

1.47. Remítase al problema 1.46. Si el neumático tiene 0.963 kg/m^3 de densidad, calcule la masa, en gramos, que pierde cada neumático en el viaje.

Resp. 66.3 g

1.48. La densidad del agua es 1.000 g/cm^3 a 4°C. Calcule la densidad del agua en libras por pie cúbico a la misma temperatura.

Resp. 62.4 lb/pie^3

1.49. Se estima que en un cubo de 60 pies por 60 pies por 60 pies cabría todo el oro que se ha extraído y refinado. Si la densidad del oro puro es 19.3 g/cm^3, calcule su masa en *a*) kilogramos, *b*) libras y *c*) toneladas representas en esa estimación.

Resp. *a*) 1.18×10^8 kg; *b*) 5.36×10^7 lb; *c*) 26 800 toneladas (1.18×10^5 toneladas métricas)

1.50. Es normal que haya una diferencia no mayor de 0.0013 gramos/cm^3 respecto a la densidad promedio (7.700 g/mL) de los cartuchos vacíos de 9 mm (la parte que contiene el propulsor) de la compañía ABC. Se encontraron dos cartuchos percutidos de una pistola de 9 mm y se llevaron al laboratorio. Se identificó que los cartuchos eran de la compañía ABC, se pesaron y se midieron los volúmenes, usando el desplazamiento de agua (#1: 3.077 g y 0.399 mL, y #2: 3.092 g y 0.402 mL). ¿Podrían ser del mismo lote estos cartuchos?

Resp. Sí. El primer cartucho, el #1, tiene una densidad distinta del promedio en 0.012, y el segundo cartucho, el #2, difiere 0.008 g/mL del promedio. Ésta sólo es una de muchas pruebas.

1.51. El gel de sílice que se emplea para proteger de la humedad los embarques al extranjero tiene una superficie de 6.0×10^2 m^2 por kilogramo. ¿Cuál es su área en pies cuadrados por gramo?

Resp. 6.5×10^3 pies^2/g

1.52. Hay razones para suponer que la duración del día, determinada por el periodo de rotación terrestre, aumenta de manera uniforme aproximadamente 0.0001 s por siglo. ¿A cuánto equivale esta variación en partes por mil millones?

Resp. 3×10^{-4} s por 10^9 s (*o* 3×10^{-4} partes por mil millones)

www.FreeLibros.com

1.53. El contenido promedio de bromo en el océano Atlántico es 0.65 partes por millón (ppm) en peso. Suponiendo una recuperación de 100%, ¿cuántos metros cúbicos de agua marina deben procesarse para producir 0.61 kg de bromo? Considere que la densidad del agua de mar es 1.0×10^3 kg/m^3.

Resp. 9.4 m^3

1.54. Una cantidad física importante tiene un valor de 8.314 joules o 0.08206 litros · atmósfera. ¿Cuál es el factor de conversión de joules a litros · atmósfera?

Resp. 101.3 J/L · atm

1.55. Calcule la densidad del alcohol etílico si 80.0 cm^3 pesan 63.3 g.

Resp. 0.791 g/cm^3

1.56. Calcule el volumen, en litros, de 40 kg de tetracloruro de carbono, CCl_4. (Densidad = 1.60 g/cm^3.)

Resp. 25 L

1.57. Un tipo de espuma plástica tiene 17.7 kg/m^3 de densidad. Calcule la masa, en libras, de una pieza aislante de 4.0 pies de ancho, 8.0 pies de longitud y 4.0 pulgadas de espesor.

Resp. 11.8 lb

1.58. El aire pesa alrededor de 8 lb por 100 pies cúbicos. Calcule su densidad en *a*) gramos por pie cúbico, *b*) gramos por litro, y *c*) kilogramos por metro cúbico.

Resp. *a*) 36 g/pie^3; *b*) 1.3 g/L; *c*) 1.3 kg/m^3

1.59. Las estimaciones del contenido calórico de los alimentos son: 9.0 Cal/g para las grasas y 5.0 Cal/g para los carbohidratos y proteínas. En el desayuno, un panqué contiene 14% en peso de grasa, 64% de carbohidratos y 7% de proteínas (el resto es agua, que no contiene calorías). ¿Cumple con el criterio de tener 30% o menos de calorías de grasa, que se recomienda para la población estadounidense?

Resp. Sí, 26% de las calorías proceden de la grasa

1.60. Un bloque de madera de 10 pulg × 6.0 pulg × 2.0 pulg pesa 3 lb 10 oz. ¿Cuál es la densidad de la madera en unidades SI?

Resp. 840 kg/m^3

1.61. Se utilizó una aleación para formar un disco plano de 31.5 mm de diámetro y 4.5 mm de espesor. Por el centro se barrenó un agujero de 7.5 mm de diámetro. El disco pesó 20.2 g. ¿Cuál fue la densidad de la aleación en unidades SI?

Resp. 6 100 kg/m^3

1.62. Un recipiente de vidrio vacío pesó 20.2376 g y 20.3102 g cuando se llenó con agua a 4°C hasta una marca grabada. Luego, el mismo recipiente seco se llenó hasta la misma marca con una disolución a 4°C. Entonces se encontró que pesaba 20.3300 g. ¿Cuál es la densidad de la disolución?

Resp. 1.273 g/cm^3

1.63. Se añadió una muestra de granalla de plomo que pesaba 321 g en una probeta parcialmente llena con alcohol isopropílico (suficiente para cubrir por completo el plomo). El resultado fue que el nivel de alcohol subió 28.3 mL. ¿Cuál es la densidad del plomo en unidades SI? (La densidad del alcohol isopropílico es 0.785 g/cm^3.)

Resp. 1.13×10^4 kg/cm^3

1.64. Una muestra de ácido sulfúrico concentrado tiene 95.7% H_2SO_4 en peso y su densidad es de 1.84 g/cm^3. *a*) ¿Cuántos gramos de H_2SO_4 puro hay en un litro del ácido? *b*) ¿Cuántos centímetros cúbicos del ácido contienen 100 g de H_2SO_4 puro?

Resp. *a*) 1 760 g; *b*) 56.8 cm^3

1.65. En un método rápido para determinar la densidad se emplea el principio de Arquímedes, que establece que la fuerza de flotación de un objeto sumergido es igual al peso del líquido desplazado. Una barra de magnesio metálico se fija a una balanza mediante un hilo fino y pesó 31.13 g en el aire y 19.35 g al estar totalmente sumergido en hexano ($D_{\text{hexano}} = 0.659$ g/cm^3). Vea la figura 1-2. Calcule la densidad de esta muestra de magnesio en unidades SI.

Resp. 1 741 kg/m^3

www.FreeLibros.com

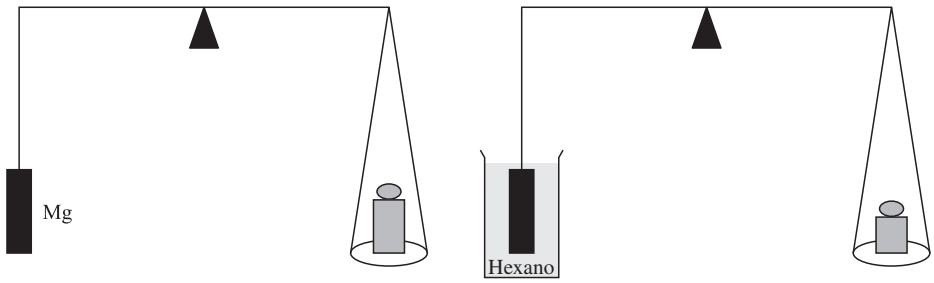


Figura 1-2

1.66. Un proceso de galvanoplastia de estaño ofrece un recubrimiento de 30 millonésimos de pulgada de espesor. ¿Cuántos metros cuadrados se pueden cubrir con un kilogramo de estaño, con una densidad de 7 300 kg/m^3?

Resp. 180 m^2

1.67. Una hoja de oro (densidad: 19.3 g/cm^3) pesa 1.93 mg y se puede seguir batiendo para formar una película transparente que cubre 14.5 cm^2 de superficie. *a*) ¿Cuál es el volumen de 1.93 mg de oro? *b*) ¿Cuál es el espesor de la película transparente, en angstroms?

Resp. *a*) 1×10^{-4} cm^{-3}; *b*) 690 Å

1.68. Calcule la longitud (en km y en mi) de la hoja de oro mencionado en el problema 1.67, que se puede batir si el ancho es de 6 pulgadas. *Nota:* La Luna está a 2.4×10^5 mi y el Sol a 9.3×10^7 mi (ambas son distancias promedio).

Resp. *a*) 1.7×10^{11} km, 1×10^6 mi

1.69. Un tramo de tubo capilar se calibró de la siguiente manera: una muestra limpia de tubo pesó 3.247 g. Un volumen de mercurio se succionó en el tubo y ocupó 23.75 mm de longitud, observado por medio de un microscopio. El peso del tubo con el mercurio fue de 3.489 g. La densidad del mercurio es de 13.60 g/cm^3. Suponiendo que el calibre interior del capilar es uniforme, calcule su diámetro interior.

Resp. 0.98 mm

1.70. Se cree que el árbol general Sherman, que se encuentra en Sequoia National Park, California, Estados Unidos es el ser vivo con mayor masa. Si se supone que la densidad general de su tronco es 850 kg/m^3, calcule la masa del tronco, considerando que puede ser aproximadamente la misma que la de dos conos rectos truncados de diámetros inferior y superior de 11.2 m y 5.6 m, y 5.6 m y 3.3 m, respectivamente, de alturas de 2.4 m y 80.6 m cada uno. Un cono trucado es la parte de un cono limitada por dos planos, ambos perpendiculares al eje del cono. El volumen de un cono truncado es

$$\frac{1}{3}\pi h(r_1^2 + r_2^2 + r_1 r_2)$$

donde h es la altura y r_1 y r_2 son los radios de los extremos circulares del cono truncado.

Resp. 1.20×10^6 kg = 1 200 toneladas métricas

TEMPERATURA

1.71. *a*) Convierta 88°F a °C; 16°F a °C; 130°F a °C. *b*) Convierta 35°C a °F; 2°C a °F; –29°C a °F.

Resp. *a*) 31°C, –9°C, 54°C; *b*) 95°F, 36°F, –20°F

1.72. Convierta las siguientes temperaturas: –149.7°C a °F; –396.0°F a °C; 1 555°C a °F.

Resp. –237.5°F, –237.8°C, 2 831°F

1.73. La temperatura del hielo seco (temperatura de sublimación a la presión normal) es –109°F. ¿Es mayor o menor que la temperatura de ebullición del etano (un componente del gas embotellado), que es –88°C?

Resp. mayor

www.FreeLibros.com

1.74. Una persona enferma tiene 103°F de temperatura, más o menos la misma temperatura que un gato sano. ¿Cuál es esa temperatura en: *a*) °C y *b*) kelvins?

Resp. *a*) 39.4°C; *b*) 312.6 K

1.75. Se ha extraído y refinado oro durante muchos miles de años, antes de que hubiera hornos eléctricos y otros aparatos de alta temperatura. El punto de fusión del oro es 1 064°C; exprese esa temperatura en las escalas Kelvin y Fahrenheit.

Resp. 1 303 K y 1 947°F

1.76. Los metales se contraen y dilatan cuando cambia la temperatura. Se utiliza una barra de metal para construir parte de la plataforma de una torre petrolera para el Mar del Norte, que debe resistir −45°C. Indique la temperatura en *a*) °F y *b*) en la escala Kelvin.

Resp. *a*) −49°F; *b*) 228 K

1.77. En 1714, Gabriel Fahrenheit sugirió que el punto cero en su escala fuera la temperatura mínima obtenible con una mezcla de sales y hielo, y como punto 100°F la temperatura normal máxima conocida en algún animal. Exprese esos "extremos" en grados Celsius.

Resp. −17.8°C, 37.8°C

1.78. El sodio metálico tiene un intervalo muy grande de temperaturas en estado líquido; funde a 98°C y hierve a 892°C. Exprese el intervalo del estado líquido en grados Celsius, kelvins y Fahrenheit.

Resp. 794°C, 794 K, 1 429°F

1.79. Convierta 298 K, 892 K y 163 K en grados Celsius.

Resp. 25°C, 619°C, −110°C

1.80. Exprese 11 K y 298 K en grados Fahrenheit.

Resp. −440°F, 77°F

1.81. Convierta 23°F en grados Celsius y en kelvins.

Resp. −5°C, 268 K

1.82. Durante el incendio de un vehículo se puede alcanzar una temperatura tan alta que se funde el vidrio del parabrisas. El punto de fusión de ese vidrio de automóvil (en esencia, SiO_2) es 1 698°C. Convierta esa temperatura a: *a*) la escala Kelvin, y *b*) la escala Fahrenheit.

Resp. *a*) 1 971 K; *b*) 3 088°F

1.83. ¿A qué temperatura las lecturas en grados Celsius y Fahrenheit tienen el mismo valor numérico?

Resp. −40°

1.84. Se informa que un arco eléctrico estabilizado con agua llegó a la temperatura de 25 600°F. En la escala absoluta, ¿cuál es la relación entre esa temperatura y la de una llama de oxiacetileno (3 500°C)?

Resp. 3.84

1.85. Elabore una escala de temperatura en donde los puntos de congelación y ebullición del agua sean 100° y 400°, respectivamente, y el intervalo sea un múltiplo constante del intervalo en la escala Celsius. ¿Cuál es el cero absoluto y cuál el punto de fusión del azufre en tal escala (P.f. = 444.6°C)?

Resp. −719°, 1 433.8°

1.86. La temperatura corporal normal es 98.6°F, pero la temperatura interna (del hígado) de una persona fallecida que se encontró en un apartamento fue 91.5°F. La disminución de la temperatura esperada en las condiciones del apartamento es de 1°C por cada hora y 15 min después del deceso. *a*) Exprese la temperatura corporal en °C. *b*) ¿Cuánto tiempo hace que falleció esa persona? (Con estos datos y la rapidez de enfriamiento sólo se puede obtener una estimación.)

Resp. *a*) 37°C y 33°C; *b*) 6 horas, aproximadamente

www.FreeLibros.com

MASA ATÓMICA Y MASA MOLECULAR; MASA MOLAR

2

ÁTOMOS

La teoría atómica fue propuesta por John Dalton en 1805. Dalton creía que todos los átomos de un mismo elemento eran idénticos. En las décadas siguientes, los químicos se dieron a la tarea de determinar las masas relativas de los átomos de los distintos elementos, mediante análisis cuantitativos precisos. Más de cien años después de la propuesta de Dalton, las investigaciones con sustancias radiactivas demostraron que no todos los átomos de un mismo elemento eran idénticos. La tabla periódica de los elementos reconoce las diferentes masas de los átomos y muestra la masa atómica promedio para cada uno de los elementos. Un elemento puede existir en varias formas *isotópicas*, en las que la cantidad de neutrones es distinta para cada isótopo; sin embargo, todos los átomos del mismo elemento tienen la misma cantidad de protones, como se describirá a continuación.

NÚCLEOS

Todo átomo tiene un núcleo con carga eléctrica positiva, que contiene más de 99.9% de la masa total del átomo. En el núcleo se localiza una gran cantidad de partículas, pero los núcleos pueden describirse considerando sólo dos partículas. Esas partículas son el *protón* y el *neutrón* que, en forma general, se llaman *nucleones*. Estos dos nucleones tienen casi la misma masa (1 unidad de masa atómica, u, aunque comúnmente se usa uma). De esos dos nucleones, sólo el protón tiene carga eléctrica, que es positiva. El tamaño de la carga del protón puede considerarse *la* unidad fundamental de carga para fenómenos atómicos y nucleares, porque no se ha descubierto carga menor que ésta en alguna partícula libre. A la carga del protón se le asigna el valor de $+1$ y todas las demás cargas se describen con relación a esa carga. Dado que el neutrón no tiene carga, la carga del núcleo de un átomo sólo se debe a la cantidad de protones que tiene.

Los átomos de todos los isótopos de cualquier elemento específico tienen la misma cantidad de protones. A esa cantidad se le llama *número atómico Z* y es una característica del elemento. Los núcleos de distintos isótopos difieren en la cantidad de neutrones, que producen un número diferente de nucleones en los núcleos. Una forma de referirse a un isótopo específico es indicando la cantidad total de nucleones, A, que se denomina *número de masa*. Los átomos de las diferentes formas isotópicas de un elemento, los *núclidos*, se diferencian usando el número de masa como superíndice a la izquierda del símbolo del elemento. Por ejemplo, el isótopo del nitrógeno que contiene 8 neutrones tiene un número de masa 15 y se representa como ^{15}N (o N-15). Comenzando del lado opuesto, es posible determinar el número de neutrones en un isótopo restando el número atómico del número de masa: $A - Z = 15 - 7 = 8$

www.FreeLibros.com

neutrones. Además, la carga en el núcleo de un átomo de nitrógeno es +7, que se debe a la cantidad de protones (número atómico).

MASAS ATÓMICAS RELATIVAS

Las masas de los átomos individuales son muy pequeñas. Hasta el átomo más pesado que se ha descubierto tiene una masa menor que 5×10^{-25} kg. Como 1 kg equivale a 2.2 lb, esa masa es menor que 1.10×10^{-24} lb. Conviene definir una unidad especial en la que las masas de los átomos se expresen sin tener que usar exponentes. Esa unidad se llama *unidad de masa atómica* y se representa con el símbolo u. Se define como exactamente igual a $\frac{1}{12}$ de la masa de un átomo de ^{12}C. La masa del átomo de ^{12}C se define exactamente como 12 u; la masa del átomo de ^{23}Na es 22.9898 U. En la tabla 2-1 se presentan las masas de algunos núclidos que se usarán en este capítulo y en otros más.

Tabla 2-1 Masas de algunos núclidos (u)

^{1}H	1.00783	^{12}C	12.00000	^{17}O	16.99913	^{35}Cl	34.96885
^{2}H	2.01410	^{13}C	13.00335	^{18}O	17.99916	^{37}Cl	36.96590
^{3}H	3.01605	^{14}C	14.00324	^{18}F	18.00094	^{36}Ar	35.96755
^{4}He	4.00260	^{16}C	16.01470	^{18}Ne	18.00571	^{38}Ar	37.96273
^{6}He	6.01889	^{14}N	14.00307	^{28}Si	27.97693	^{40}Ar	39.96238
^{6}Li	6.01512	^{15}N	15.00011	^{29}Si	28.97649	^{87}Rb	86.90919
^{7}Li	7.01600	^{16}N	16.00610	^{30}Si	29.97377		
^{7}Be	7.01693	^{16}O	15.99491	^{32}S	31.97207		

La mayor parte de las reacciones químicas discriminan poco entre los diversos isótopos. Por ejemplo, los porcentajes de los átomos de hierro ^{54}Fe, ^{56}Fe, ^{57}Fe y ^{58}Fe son 5.8, 91.8, 2.1 y 0.3, respectivamente, en todos los minerales de hierro, meteoritos y compuestos de hierro obtenidos sintéticamente. Para fines químicos, también tiene interés conocer la *masa promedio* de un átomo de hierro en esta mezcla natural de isótopos. Estas masas promedio también se tabulan en términos de la unidad de masa u y se designan como A_r(E), donde E es el símbolo del elemento en particular. El término *masa atómica* se usará en este libro para indicar la masa atómica promedio, y la *masa de núclido* se utilizará al indicar determinado isótopo de un elemento. Los valores de A_r, que aparecen al final de la obra, son la base de prácticamente todos los cálculos de pesos químicos. Se acostumbra determinar los valores de A_r mediante análisis químicos precisos, pero casi todos los valores modernos son el promedio ponderado de las masas de los núclidos medidas por espectroscopia de masas, un proceso extremadamente exacto.

MOL

Todo experimento químico consiste en la reacción de enormes cantidades de átomos o moléculas. El término *mol* se emplea para indicar un conjunto de un número grande y fijo de entidades químicas fundamentales, comparable con la cantidad que se manejaría en un experimento real. De hecho, en el SI se reconoce el mol como la unidad de una de las cantidades dimensionalmente independientes, la *cantidad de sustancia*. La abreviatura de la unidad es *mol*. Un mol de átomos de cualquier elemento se define como la cantidad de sustancia que contiene la misma cantidad de átomos como hay átomos de carbono exactamente en 12 g de ^{12}C puro. A este número se le llama *número de Avogadro* o *constante de Avogadro*, N_A. El valor de esta cantidad se puede relacionar con el valor de u, que aparece en la tabla 2-1, de la manera siguiente:

$$\text{Masa de 1 mol de átomos de } ^{12}\text{C} = N_A \times (\text{masa de un átomo de } ^{12}\text{C})$$

$$12 \text{ g/mol} = N_A \times 12 \text{ u}$$

www.FreeLibros.com

$$N_A = \frac{12\ \text{g/mol}}{12\ \text{u}} = \frac{1\ \text{g/mol}}{1\ \text{u}} = \frac{1\ \text{g/mol}}{(1.66054 \times 10^{-27}\ \text{kg})(10^3\ \text{g/kg})}$$
$$= 6.0221 \times 10^{23}/\text{mol}$$

Todas las unidades en la ecuación de N_A se simplifican, excepto mol, que queda en el denominador y que puede escribirse en la forma mol^{-1} ($6.0221 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$). El resultado se puede interpretar como 6.0221×10^{23} objetos/mol; naturalmente, en química los objetos son átomos o moléculas.

Si se trata un mol de átomos de algún otro elemento de masa atómica A_r, la masa promedio de un átomo de ese elemento es A_r u y la masa de un mol de esos átomos es $N_A \times A_r$ u, o simplemente A_r g/mol. En otras palabras, la masa en gramos de un mol de átomos de un elemento es igual a la masa atómica y se puede considerar que A_r tiene las unidades de g/mol. Por consiguiente, "un mol de oro" es equivalente a 197.0 g de oro.

SÍMBOLOS, FÓRMULAS, MASAS MOLARES

Cada elemento tiene un símbolo propio, diferente del de cualquier otro elemento. En una fórmula química, el símbolo representa un átomo del elemento. Las sustancias moleculares están formadas por dos o más átomos, firmemente unidos entre sí. La fórmula de una sustancia molecular consiste en los símbolos de los átomos que se encuentran en esa molécula. Por ejemplo, la fórmula del dióxido de carbono es CO_2. Observe el uso del subíndice para indicar que cada molécula contiene dos átomos de oxígeno, además de uno de carbono. También tenga en cuenta que no se escribe el "1" para indicar un átomo de carbono. La masa molecular del CO_2 es la suma de la masa atómica del carbono más dos veces la masa atómica del oxígeno, y se expresa en u. Como se dijo antes, la masa molar del CO_2 es la masa, en gramos, igual a la masa molecular en u. Un "mol de dióxido de carbono" tiene 12.0 u + 2(16.0 u) = 44 u. Este resultado se puede expresar como 44 g para indicar el número de Avogadro, N_A, de moléculas de CO_2. Recuerde que N_A es 6.0221×10^{23} objetos, que en este caso son moléculas.

Muchas sustancias comunes son de naturaleza iónica. Esto quiere decir que los átomos se encuentran en forma de partículas cargadas, *iones*, y están ordenados en un conjunto espacial potencialmente gigantesco que puede no tener un tamaño fijo. En esos casos, la *fórmula* indica la cantidad relativa de cada elemento presente. La sal de mesa está formada por iones sodio y iones cloruro (los iones cloro se llaman iones *cloruro*) en estrecha relación. Aunque el tamaño de un cristal de sal de mesa no es fijo, la relación de iones sodio a iones cloruro es 1:1; entonces, la fórmula de la sal de mesa se escribe NaCl.

El P_2O_{10} es la fórmula de un compuesto en el que hay presentes 2 átomos de fósforo por cada 10 átomos de oxígeno. A esta fórmula se le llama *fórmula molecular*. Si los subíndices representan la mínima relación posible en números enteros, la fórmula se llama *fórmula empírica*; PO_5 es la fórmula empírica de P_2O_{10}. También P_2O_{10} puede indicar las cantidades particulares de los componentes de la sustancia o compuesto. Un mol de P_2O_{10} contiene 2 moles de átomos de fósforo y 10 moles de átomos de oxígeno. La masa de un mol de P_2O_{10} se calcula sumando las masas de los componentes: $(2 \times 31.0) + (10 \times 16.0) = 222$ g/mol de P_2O_{10}.

El término "peso atómico" se utilizó mucho en lugar de "masa atómica", y "peso molecular" en vez de "masa molar". (Muchos autores usaron "peso molecular" en lugar de "masa molar" incluso para sustancias iónicas.) Dado que "peso" es una fuerza y no una masa, se debe evitar tal costumbre. Sin embargo, el alumno principiante debe tener en cuenta los términos obsoletos, porque con seguridad los encontrará publicados y posiblemente aún estén en uso. El término "masa molar" es un cambio importante por su aplicación universal, que se relaciona con el número de Avogadro de moléculas, iones, unidades fórmula o átomos individuales (por ejemplo, la masa molar del oro es 197.0 g/mol; la masa molar del ion hidróxido, OH^-, es 17.0 g/mol).

PROBLEMAS RESUELTOS

MASA ATÓMICA

2.1. Mediante análisis espectrométrico de masas se ha descubierto que en la naturaleza las abundancias relativas de los diversos átomos isotópicos del silicio son 92.23% de ^{28}Si, 4.67% de ^{29}Si y 3.10% de ^{30}Si. Calcule la masa atómica del silicio con esta información y con las masas de los núclidos.

www.FreeLibros.com

La masa atómica es el promedio de las masas de los tres núclidos, cada una ponderada de acuerdo con su abundancia relativa propia. Las masas de los núclidos se presentan en la tabla 2-1.

$$A_r = (0.9223 \times 27.977\,\text{u}) + (0.0467 \times 28.976\,\text{u}) + (0.0301 \times 29.974\,\text{u})$$
$$A_r = 25.803\,\text{u} + 1.353\,\text{u} + 0.929\,\text{u} = 28.085\,\text{u}$$

2.2. El carbono natural está formado por dos isótopos, el ^{12}C y el ^{13}C. ¿Cuáles son las abundancias porcentuales de los dos isótopos en una muestra de carbono cuya masa atómica es 12.01112?

Sea $y = \%$ de abundancia de ^{13}C; *entonces* $100 - y$ es $\%$ ^{12}C.

$$A_r = 12.01112 = \frac{(12.00000)(100 - y) + (13.00335)y}{100}$$
$$A_r = 12.00000 + \frac{(13.00335 - 12.00000)y}{100} = 12.00000 + 0.0100335y$$

Entonces,

$$y = \frac{12.01112 - 12.00000}{0.0100335} = \frac{0.01112}{0.0100335} = 1.108\%\ ^{13}\text{C}$$

y

$$100 - y = 98.892\%\ ^{12}\text{C}$$

2.3. Antes de 1961 se utilizó una escala física de masas atómicas basada en el valor de 16.00000 para el ^{16}O. En la escala antigua, ¿cuál hubiera sido la masa atómica física del ^{12}C?

Se puede usar la relación de los dos puntos de referencia para determinar el valor anterior.

$$\frac{\text{Nueva referencia}}{\text{Referencia anterior}} = \frac{A_r \text{ de } ^{12}\text{C}}{A_r \text{ of } ^{16}\text{O}} = \frac{12.00000}{15.99491}$$
$$(16.0000)\left(\frac{12.00000}{15.99491}\right) = 12.00382$$

2.4. Una muestra de 1.5276 g de $CdCl_2$ se sometió a un proceso electrolítico para separar todo el cadmio. El peso del cadmio metálico fue 0.9367 g. Si se toma la masa atómica del cloro como 35.453, ¿cuál debe ser la masa atómica del cadmio según tal experimento?

A lo largo de este libro se especificará la cantidad de una sustancia en función de la unidad química, el mol. Se empleará el símbolo *n*(símbolo o fórmula) para indicar la cantidad de moles de la sustancia. Ya que en la mayor parte del trabajo de laboratorio la masa se determina pesando, la palabra "peso" (como en la segunda oración del problema) es de uso común, donde "masa" sería más preciso. A menos que cause ambigüedades, se seguirá la costumbre sin tratar de distinguir entre "masa" y "peso".

Este problema se puede resolver calculando primero la cantidad de moles de átomos de Cl en la muestra pesada.

$$\text{Peso de } CdCl_2 = 1.5276\ \text{g}$$
$$\text{Peso de Cd en el } CdCl_2 = 0.9367\ \text{g}$$
$$\text{Peso de Cl en el } CdCl_2 = 0.5909\ \text{g}$$
$$n(\text{Cl}) = 0.5909\,\text{g} \times \frac{1\,\text{mol}}{35.453\,\text{g}} = 0.016667\,\text{mol}$$

De acuerdo con la fórmula $CdCl_2$, se observa que la cantidad de moles de Cd es exactamente la mitad de la cantidad de moles de Cl.

$$n(\text{Cd}) = \tfrac{1}{2}n(\text{Cl}) = \tfrac{1}{2}(0.016667) = 0.008333\,\text{mol}$$

La masa atómica es la masa por mol:

$$A_r(\text{Cd}) = \frac{0.9367\,\text{g}}{0.008333\,\text{mol}} = 112.41\ \text{g/mol}$$

www.FreeLibros.com

2.5. En una determinación química de la masa atómica del vanadio se sometieron 2.8934 g de $VOCl_3$ puro a una serie de reacciones, y el resultado de ellas fue que todo el cloro contenido en esta muestra reaccionó con plata formando AgCl. El peso del AgCl fue 7.1801 g. Suponiendo que las masas atómicas de la Ag y el Cl son 107.868 y 35.453, ¿cuál es el valor experimental de la masa atómica del vanadio?

Este problema se parece al problema 2.4, excepto porque n(Cl) debe calcularse por medio de n(AgCl). Los tres átomos de Cl del $VOCl_3$ se convierten en tres unidades fórmula de AgCl y la masa molar de una unidad es 143.321 (la suma de 107.868 y 35.453).

$$n(\text{AgCl}) = 7.1801\text{ g} \times \frac{1\text{ mol}}{143.321\text{ g}} = 0.050098\text{ mol}$$

De acuerdo con la fórmula AgCl,

$$n(\text{Cl}) = n(\text{AgCl}) = 0.050098\text{ mol Cl}$$

También, de acuerdo con la fórmula $VOCl_3$,

$$n(\text{V}) = \tfrac{1}{3}n(\text{Cl}) = \tfrac{1}{3}(0.050098) = 0.016699\text{ mol V}$$

Para calcular el peso de vanadio en la muestra pesada de $VOCl_3$ se deben restar los pesos del cloro y del oxígeno. Si se representa la masa de cualquier sustancia o componente químico X por m(X), entonces

$$m(\text{X}) = n(\text{X}) \times M(\text{X})$$

donde M(X) es la masa molar de X. Observe que si X es un solo átomo, entonces M(X) es A_r(X). En este problema, X es Cl.

$$m(\text{Cl}) = n(\text{Cl}) \times A_r(\text{Cl}) = (0.050098\text{ mol})(35.453\text{ g/mol}) = 1.7761\text{ g Cl}$$

La fórmula $VOCl_3$ indica que la cantidad de moles de oxígeno y vanadio son iguales.

$$m(\text{O}) = n(\text{O}) \times A_r(\text{O}) = (0.016699\text{ mol})(15.999\text{ g/mol}) = 0.2672\text{ g O}$$

y por diferencia,

$$m(\text{V}) = m(\text{VOCl}_3) - m(\text{O}) - m(\text{Cl})$$
$$m(\text{V}) = (2.8934 - 0.2672 - 1.7761)\text{g} = 0.8501\text{ g V}$$

por lo que

$$A_r(\text{V}) = \frac{m(\text{V})}{n(\text{V})} = \frac{0.8501\text{ g}}{0.016699\text{ mol}} = 50.91\text{ g/mol}$$

Observe que este resultado difiere un poco del valor aceptado: 50.9415 g/mol. La diferencia puede deberse a un error experimental en esta determinación.

MASA MOLAR

2.6. Determine la masa molar del *a*) hexacloroiridiato(IV) de potasio, K_2IrCl_6, y *b*) la del trifluorosilano, $SiHF_3$.

El hexacloroiridiato(IV) de potasio no existe como la molécula discreta representada por la fórmula empírica, pero el trifluorosilano sí. El término "masa molar" en ambos casos se refiere a la masa de N_A unidades fórmula, que en gramos es numéricamente igual a la suma de todas las A_r que aparecen en la fórmula (o bien, cada elemento multiplicado por su A_r: la cantidad de átomos de cada elemento en la fórmula).

www.FreeLibros.com

a) $2\,K = 2(39.098) = 78.20$
$1\,Ir = 1(192.22) = 192.22$
$6\,Cl = 6(35.453) = \underline{212.72}$
Masa molar $= 483.14$

b) $1\,Si = 1(28.086) = 28.086$
$1\,H = 1(1.008) = 1.008$
$3\,F = 3(18.9984) = \underline{56.995}$
Masa molar $= 86.089$

Observe que no todas las masas atómicas se conocen con la misma cantidad de cifras significativas, o con la misma cantidad de decimales en u. En general, se aplican las reglas de cifras significativas que se describen en el apéndice B. El valor de A_r(Ir) sólo se conoce con 0.01 u de exactitud. Note que para expresar seis veces la masa atómica del Cl con 0.01 u de exactitud, fue necesario usar la masa atómica con 0.001 u de exactitud. De igual modo, una cifra más se empleó en la masa atómica del flúor para obtener el máximo significado del último dígito en la columna de la suma.

2.7. ¿Cuántos *a*) gramos de H_2S, *b*) moles de H y de S, *c*) gramos de H y de S, *d*) moléculas de H_2S, y *e*) átomos de H y de S, contiene 0.400 mol de H_2S?

Las masas atómicas implicadas son H, 1.008; S, 32.066. La masa molecular de H_2S es $2(1.008) + 32.066 = 34.08$.

Observe que no es necesario expresar la masa molecular hasta 0.001 u, aunque se conozcan las masas atómicas con tal precisión. Como el factor limitante en este problema es $n(H_2S)$, conocido hasta una parte en 400, el valor de 34.08 (expresado hasta una parte en 3 000) de la masa molecular es suficiente. Esto ahorra tiempo; si se usaran las masas atómicas completas, el resultado sería el mismo.

a) Cantidad de gramos del compuesto = (cantidad de moles) × (masa de 1 mol)

$$\text{Cantidad de gramos de } H_2S = (0.400\text{ mol})(34.08\text{ g/mol}) = 13.63\text{ g } H_2S$$

b) Un mol de H_2S contiene 2 moles de H y 1 mol de S. Entonces, 0.400 mol de H_2S contiene

$$(0400\,\text{mol } H_2S)\left(\frac{2\,\text{mol H}}{1\,\text{mol } H_2S}\right) = 0.800\,\text{mol H}$$

y 0.400 mol de S (la mitad que de H).

c) Cantidad de gramos del elemento = (cantidad de moles) × (masa de 1 mol)

$$\text{Cantidad de gramos de H} = (0.800\text{ mol})(1.008\text{ g/mol}) = 0.806\text{ g de H}$$

$$\text{Cantidad de gramos de S} = (0.400\text{ mol})(32.066\text{ g/mol}) = 12.83\text{ g de S}$$

d) Cantidad de moléculas = (cantidad de moles) × (cantidad de moléculas en 1 mol)

$$= (0.400\text{ mol})(6.02 \times 10^{23}\text{ moléculas/mol}) = 2.41 \times 10^{23}\text{ moléculas}$$

e) Cantidad de átomos del elemento = (cantidad de moles) × (cantidad de átomos por mol)

$$\text{Cantidad de átomos de H} = (0.800\text{ mol})(6.02 \times 10^{23}\text{ átomos/mol}) = 4.82 \times 10^{23}\text{ átomos de H}$$

$$\text{Cantidad de átomos de S} = (0.400\text{ mol})(6.02 \times 10^{23}\text{ átomos/mol}) = 2.41 \times 10^{23}\text{ átomos de S}$$

2.8. ¿Cuántos moles de átomos están contenidos en: *a*) 10.02 g de calcio y *b*) 92.91 g de fósforo? *c*) ¿Cuántos moles de fósforo molecular están contenidos en 92.91 g de fósforo si la fórmula de la molécula es P_4? *d*) ¿Cuántos átomos hay en 92.91 g de fósforo? *e*) ¿Cuántas moléculas hay en 92.91 g de fósforo?

Las masas atómicas de Ca y de P son 40.08 y 30.974; expresadas en gramos, representan un mol de cada uno.

a)
$$n(\text{Ca}) = \frac{\text{masa de Ca}}{\text{masa atómica de Ca}} = \frac{10.02\,\text{g}}{40.08\,\text{g/mol}} = 0.250\,\text{mol de átomos de Ca}$$

www.FreeLibros.com

b) $$n(\text{P}) = \frac{\text{masa de P}}{\text{masa atómica de P}} = \frac{92.91\text{ g}}{30.974\text{ g/mol}} = 3.000\text{ moles de átomos de P}$$

c) La masa molar de P_4 es (4)(30.974) = 123.90. Entonces

$$n(\text{P}_4) = \frac{\text{masa de P}_4}{\text{masa molar de P}_4} = \frac{92.91\text{ g}}{123.90\text{ g/mol}} = 0.7500\text{ mol de moléculas de P}_4$$

d) Cantidad de átomos de P = (3.000 moles)(6.022×10^{23} átomos/mol) = 1.807×10^{24} átomos de P

e) Cantidad de moléculas de P_4 = (0.7500 mol)(6.022×10^{23} moléculas/mol)

$= 4.517 \times 10^{23}$ moléculas de P_4

2.9. ¿Cuántos moles están representados por *a*) 6.35 g de CO_2, *b*) 9.11 g de SiO_2, *c*) 15.02 g de $Ca(NO_3)_2$?

Consulte las masas atómicas correspondientes en la tabla periódica. Las masas moleculares se calculan usando las masas atómicas.

Masa molar de $CO_2 = 1(12.01) + 2(16.00) = 44.01$ g/mol

Masa molar de $SiO_2 = 1(28.09) + 2(16.00) = 60.09$ g/mol

Masa molar de $Ca(NO_3)_2 = 1(40.08) + 2[1(14.01) + 3(16.00)] = 164.10$ g/mol

a) Cantidad de $CO_2 = 6.35\text{ g} \times (1\text{ mol}/44.01\text{ g}) = 0.1443$ mol de CO_2

b) Cantidad de $SiO_2 = 9.11\text{ g} \times (1\text{ mol}/60.09\text{ g}) = 0.1516$ mol de SiO_2

c) Cantidad de $Ca(NO_3)_2 = 15.02\text{ g} \times (1\text{ mol}/164.10\text{ g}) = 0.0915$ mol de $Ca(NO_3)_2$

El resultado *a*) es una medida de la cantidad de moléculas de CO_2 (el CO_2 es normalmente un gas en el que las moléculas de CO_2 están muy separadas entre sí y tienen identidades físicas individuales). Por otra parte, el SiO_2 es un sólido cristalino complicado (cuarzo) en el que cada silicio está rodeado por más de dos oxígenos y cada oxígeno por más de un silicio. A causa de esos factores no hay una entidad diferenciada físicamente de un silicio con dos oxígenos. El resultado de *b*) representa la cantidad de unidades fórmula de SiO_2. El $Ca(NO_3)_2$ que se analiza en *c*) es un cristal iónico sin tamaño específico, y la muestra indicada contiene 0.0915 mol de iones de calcio y el doble de ese número de moles de iones nitrato.

PROPORCIONES MÚLTIPLES

2.10. Se conocen tres compuestos gaseosos comunes de nitrógeno y oxígeno de distinta composición elemental: (A) gas hilarante que contiene 63.65% de nitrógeno, (B) un gas incoloro que contiene 46.68% de nitrógeno y (C) un gas café, tóxico, que contiene 30.45% de nitrógeno. Indique la forma en que estos datos ilustran la *ley de proporciones múltiples*.

De acuerdo con la ley de proporciones múltiples, las cantidades relativas de un elemento que se combinan con una cantidad fija de un segundo elemento para formar diferentes compuestos tienen relaciones de números enteros pequeños.

Ya que por ciento significa "partes por cien" se pueden suponer 100 g. Así, si se tienen 100 g de cada compuesto a continuación se indica las masas de N, la masa de O (obtenida por la diferencia de 100) y la masa de N por gramo de O.

	Compuesto A	**Compuesto B**	**Compuesto C**
g de N	63.65	46.68	30.45
g de O	36.35	53.32	69.55
(g de N)/(g de O)	1.7510	0.8755	0.4378

Las cantidades relativas no se alteran si las tres cantidades se presentan en la forma de una relación; a continuación se dividen entre la más pequeña de las cantidades relativas:

$$1.7510 : 0.8755 : 0.4378 = \frac{1.7510}{0.4378} : \frac{0.8755}{0.4378} : \frac{0.4378}{0.4378} = 4.000 : 2.000 : 1.000$$

www.FreeLibros.com

Las cantidades relativas son en realidad relaciones de números enteros pequeños: 4.000 : 2.000 : 1.000, dentro de la precisión de los análisis.

La ley de proporciones múltiples fue una aportación importante a la teoría atómica de Dalton. Se descubrió antes de que se conocieran bien las masas atómicas (observe que los valores de A_r no intervinieron en el cálculo anterior). Sin embargo, la consecuencia lógica es que todos los átomos del mismo elemento tienen la misma masa (que no cambia) y que los compuestos contienen elementos en las proporciones relativas de números enteros simples.

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

MASA ATÓMICA

2.11. El argón natural está formado por tres isótopos, cuyos átomos presentan las abundancias relativas siguientes: ^{36}Ar: 0.34%, ^{38}Ar: 0.07% y ^{40}Ar: 99.59%. Calcule la masa atómica del argón a partir de estos datos y con los datos de la tabla 2-1.

Resp. 39.948

2.12. El boro natural consiste en 80.22% de ^{11}B (masa del núclido = 11.009) y 19.78% de otro isótopo. Para llegar a la masa atómica de 10.810, ¿cuál debe ser la masa del otro isótopo?

Resp. 10.01

2.13. El ^{35}Cl y el ^{37}Cl son los únicos isótopos del cloro natural. ¿Qué distribución porcentual de ellos explica la masa atómica 35.4527?

Resp. 24.23% de ^{37}Cl

2.14. El galio es importante en los termómetros para altas temperaturas; tiene dos isótopos naturales. El ^{69}Ga forma el 60.1% y el ^{71}Ga forma el otro 30.9%. ¿Cuál es la masa atómica promedio del Ga?

Resp. 69.723

2.15. Para explicar la masa atómica del nitrógeno, 14.00674, ¿cuál debe ser la relación de átomos de ^{15}N a ^{14}N en el nitrógeno natural? Ignore la pequeña cantidad de ^{16}N.

Resp. 0.00369

2.16. En cierta época había una escala química de masas atómicas basadas en la asignación del valor de 16.0000 al oxígeno natural. ¿Cuál hubiera sido la masa atómica de la plata, según esa escala, si estuviera disponible la información actual? Las masas atómicas del oxígeno y de la plata, en la tabla actual, son 15.9994 y 107.8682.

Resp. 107.872

2.17. La masa del núclido ^{90}Sr que se determinó mediante la escala física antigua (^{16}O = 16.0000) fue de 89.936. Calcule la masa del ^{90}Sr en la escala en la que la masa atómica del ^{16}O es 15.9949.

Resp. 89.907

2.18. En una determinación química de masa atómica se encontró que el contenido de estaño en 3.7692 g de $SnCl_4$ fue 1.7170 g. Si se toma la masa atómica del cloro como 35.453, ¿cuál es el valor de la masa atómica del estaño que se obtuvo en este experimento?

Resp. 118.65

2.19. Se disolvió una muestra de 12.5843 g de $ZrBr_4$ y, tras varias transformaciones químicas, todo el bromo combinado se precipitó como AgBr. Se encontró que el contenido de plata en el AgBr fue 13.2160 g. Suponga que las masas atómicas de la plata y el bromo son 107.868 y 79.904. ¿Qué valor se obtuvo para la masa atómica del Zr a partir de este experimento?

Resp. 91.23

2.20. Se determinó la masa atómica del azufre por la descomposición de 6.2984 g de Na_2CO_3 con ácido sulfúrico. El peso del Na_2SO_4 formado fue 8.4380 g. En esta reacción, todo el sodio de la materia prima (Na_2CO_3) aparece en el producto (Na_2SO_4). Calcule la masa atómica del azufre con los datos de este experimento.

Resp. 32.017

www.FreeLibros.com

2.21. Aunque sólo hay un isótopo natural del yodo, ^{127}I, la masa atómica se considera 126.9045. Explique por qué.

Resp. Las masas atómicas que aparecen en la tabla periódica de los elementos son promedios, pero se calculan con relación a la masa del ^{12}C. El número de masa del isótopo de yodo natural es 127, que es un total de la *cantidad* de protones y neutrones, no de las masas reales.

MASA MOLAR

2.22. Determine la masa molecular (o masa de la unidad de fórmula), con precisión de 0.01 u, de: *a*) LiOH, *b*) H_2SO_4, *c*) O_2, *d*) S_8, *e*) $Ca_3(PO_4)_2$ y *f*) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Resp. *a*) 23.95; *b*) 98.08; *c*) 32.00; *d*) 256.53; *e*) 310.18; *f*) 859.28

2.23. ¿Cuántos gramos de cada elemento están contenidos en un mol de: *a*) CH_4, *b*) Fe_2O_3, *c*) Ca_3P_2? ¿Cuántos átomos de cada elemento están contenidos en la misma cantidad de compuesto?

Resp. *a*) 12.01 g C, 4.032 g H — 6.02×10^{23} átomos de C, 2.41×10^{24} átomos de H
b) 111.69 g Fe, 48.00 g O — 1.204×10^{24} átomos de Fe, 1.81×10^{24} átomos de O
c) 120.23 g Ca, 61.95 g P — 1.81×10^{24} átomos de Ca, 1.204×10^{24} átomos de P

2.24. Una de las balas comerciales que pueden ser disparadas por un revólver 38 especial pesa 156 granos (1 lb = 2 000 granos). Suponiendo que la bala sólo fuera de plomo, *a*) ¿cuántos moles de plomo se requieren en cada bala? *b*) ¿Cuántos átomos hay en una bala?

Resp. *a*) 0.17 mol de Pb; *b*) 1.03×10^{23} átomos

2.25. Para hacer funcionar una pulidora de superficies se usa un cartucho de CO_2 que contiene 8 g de CO_2. *a*) ¿Cuántos moles de CO_2 guarda el cartucho? *b*) ¿Cuántas moléculas de CO_2 hay en el cartucho?

Resp. *a*) 0.18 mol de CO_2; *b*) 1.1×10^{23} moléculas de CO_2

2.26. Calcule la cantidad de gramos de un mol de cada una de las sustancias comunes: *a*) calcita, $CaCO_3$; *b*) cuarzo, SiO_2; *c*) azúcar de caña, $C_{12}H_{22}O_{11}$; *d*) yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; *e*) albayalde o blanco de plomo, $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3$.

Resp. *a*) 100.09 g; *b*) 60.09 g; *c*) 342.3 g; *d*) 172.2 g; *e*) 775.7 g

2.27. ¿Cuál es la masa promedio, en kilogramos, de: *a*) un átomo de helio; *b*) un átomo de flúor; *c*) un átomo de neptunio?

Resp. *a*) 6.65×10^{-27} kg; *b*) 3.15×10^{-26} kg; *c*) 3.94×10^{-25} kg

2.28. ¿Cuál es la masa de una molécula de: *a*) CH_3OH; *b*) $C_{60}H_{122}$; *c*) $C_{1\,200}H_{2\,000}O_{1\,000}$?

Resp. *a*) 5.32×10^{-26} kg; *b*) 1.40×10^{-24} kg; *c*) 5.38×10^{-23} kg

2.29. ¿Cuántos moles de átomos contienen: *a*) 32.7 g de Zn; *b*) 7.09 g de Cl; *c*) 95.4 g de Cu; *d*) 4.31 g de Fe; *e*) 0.378 g de S?

Resp. *a*) 0.500 mol; *b*) 0.200 mol; *c*) 1.50 mol; *d*) 0.0772 mol; *e*) 0.0118 mol

2.30. Se encontraron dos botellas escondidas detrás de un calentador de agua. La etiqueta de una decía *cianuro de potasio*, y la de la otra, *cianuro de sodio*. Cada una contenía 125 g de sustancia. *a*) ¿Qué botella contiene más moléculas? *b*) ¿Cuántos moles hay en *a*)? *c*) ¿Cuántas moléculas más hay en la botella de *a*) que en la otra?

Resp. *a*) NaCN; *b*) 2.55 moles de NaCN; *c*) 3.8×10^{23} moléculas de NaCN

2.31. ¿Cuántos moles representan: *a*) 24.5 g de H_2SO_4, *b*) 4.00 g de O_2?

Resp. *a*) 0.250 mol; *b*) 0.125 mol

2.32. Una muestra de un metal contiene 4.25 moles de molibdeno y 1.63 moles de titanio. Exprese la relación de los dos metales en: *a*) átomos y *b*) masas.

Resp. *a*) 425 átomos de Mo por 163 átomos de Ti; *b*) 407.7 g de Mo por 78.04 g de Ti

2.33. *a*) ¿Cuántos moles de Cd y de N contienen 132.4 g de $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$? *b*) ¿Cuántas moléculas de agua de hidratación hay en esta misma cantidad?

Resp. *a*) 0.429 mol de Cd y 0.858 mol de N; *b*) 1.033×10^{24} moléculas de H_2O

www.FreeLibros.com

2.34. ¿Cuántos moles de Fe y de S hay en: *a*) 1 mol de FeS_2 (pirita); *b*) 1 kg de FeS_2? *c*) ¿Cuántos kilogramos de S hay en exactamente 1 kg de FeS_2?

Resp. *a*) 1 mol Fe, 2 mol S; *b*) 8.33 mol Fe, 16.7, 16.7 mol S; *c*) 0.535 kg S

2.35. Cierto suministro público de agua contenía 0.10 partes por mil millones de cloroformo, $CHCl_3$. ¿Cuántas moléculas de $CHCl_3$ habría en una gota de 0.05 mL de esta agua?

Resp. 2.5×10^{10}

2.36. El iridio tiene una densidad muy alta, de 22.65 g/cm^3. ¿Cuántos *a*) gramos de Ir, *b*) moles de Ir y *c*) átomos de Ir hay en un cubo de 2 cm de lado?

Resp. *a*) 181.2 g de Ir; *b*) 0.94 mol de Ir; *c*) 5.7×10^{23} átomos de Ir

2.37. El límite de cianuro, después del cual sobreviene la muerte, es 2 500 nanogramos por mililitro de sangre. Suponiendo que el volumen promedio de la sangre sea 5.6 L en una persona de talla promedio, *a*) ¿qué masa, en gramos de cianuro de potasio, KCN, representa la dosis fatal? *b*) La densidad de KCN es 1.5 g/cm^3; ¿qué volumen ocupará esa masa, en cm^3? *c*) ¿Cuántos moles de KCN contiene? *d*) ¿Cuántas moléculas hay?

Resp. *a*) 0.014 g KCN; *b*) 0.021 cm^3 (unos cuantos cristales) *c*) 2.6×10^{-4} mol de KCN; *d*) 1.6×10^{20} moléculas de KCN

2.38. Una aleación, de nombre Permalloy 45, contiene 54.7% de Fe, 45% de Ni y 0.3% de Mn, en masa. *a*) Exprese el contenido de una muestra de 0.685 g, en moles de cada metal. *b*) Si la fuente de la información hubiera expresado la composición porcentual de Permalloy en moles y no en masa ¿sería correcto el 45 (por ciento de níquel) en su nombre? Explique por qué.

Resp. *a*) 6.7×10^{-3} mol de Fe; 5.3×10^{-3} mol de Ni; 3.7×10^{-5} mol de Mn; *b*) No sería correcto ya que las masas y los moles son números diferentes para cada componente; los porcentajes en moles también serían distintos de los indicados para masa.

2.39. Una muestra de 0.01 g de pólvora cruda se recolectó en el sitio donde detonó una bomba. Su análisis indicó que contenía 20% de azufre en masa. La estimación de la cantidad de pólvora usada fue 0.350 kg (menos de $\frac{3}{4}$ de lb). Calcule *a*) la masa, en g, de azufre usada para producir la bomba, *b*) los moles de S y *c*) la cantidad de átomos de S.

Resp. *a*) 70 g de S; *b*) 2.1 mol de S; *c*) 1.3×10^{24} átomos de S

PROPORCIONES MÚLTIPLES

2.40. Compruebe la ley de las proporciones múltiples para un elemento X, que forma óxidos cuyos porcentajes de X son 77.4%, 63.2%, 69.6% y 72.0%. Si el compuesto con 77.4% de X es XO ¿qué elemento es X y cuáles son los otros compuestos?

Resp. Las cantidades relativas de X que se combinan con la cantidad fija de oxígeno son 2, 1, $\frac{4}{3}$ y $\frac{3}{2}$. Las cantidades relativas de oxígeno que se combinan con la cantidad fija de X son 1, 2, $\frac{3}{2}$ y $\frac{4}{3}$. Como $A_r(X) = 54.8$, X es Mn. Los demás compuestos tienen las fórmulas empíricas MnO_2, Mn_2O_3 y Mn_3O_4.

2.41. La herrumbre es una mezcla de varios compuestos de hierro. Se ha separado una muestra de herrumbre en los diversos compuestos que se analizaron. Hay dos conjuntos de datos de los compuestos formados por hierro, oxígeno e hidrógeno: (1) tiene 52.12% de hierro, 45.04% de oxígeno y 2.84% de hidrógeno; (2) tiene 62.20% de hierro, 35.73% de oxígeno y 2.25% de hidrógeno. Indique cuáles son los compuestos y cómo esos datos se relacionan con la *ley de proporciones múltiples*.

Resp. (1) es $Fe(OH)_3$, y (2) es $Fe(OH)_2$. Los porcentajes indican que definitivamente se trata de dos compuestos. La explicación se debe a que el Fe puede tener dos números de oxidación, +3 y +2, que producen dos clases de compuestos con pequeñas relaciones numéricas entre los componentes.

www.FreeLibros.com

CÁLCULOS DE FÓRMULAS Y DE COMPOSICIÓN

3

FÓRMULA EMPÍRICA A PARTIR DE LA COMPOSICIÓN

La *fórmula empírica* es la fórmula de un compuesto expresada en la relación mínima que se puede calcular (vea el capítulo 2). Con frecuencia se debe analizar una sustancia para reunir información que permita identificarla. Para determinar la composición de una muestra se pueden usar varios métodos, y una forma eficaz de expresar estos datos es por peso. Los pesos se pueden convertir en moles y, el siguiente paso lógico, es expresarlos en una fórmula. La fórmula empírica no siempre es la fórmula molecular real; sin embargo, sí contiene información importante.

Por ejemplo, en el análisis de un compuesto se encontró 17.09% de magnesio, 37.93% de aluminio y 44.98% de oxígeno. (A menos que se indique lo contrario, los porcentajes son *en peso*, es decir, la cantidad de gramos del elemento por 100 g del compuesto.) En la tabla 3-1 se muestra un esquema sistemático para manejar los datos.

Los números en la columna (4) representan la cantidad de moles de átomos de cada uno de los componentes de la sustancia que hay en 100 g de la muestra. Esos tres números indican la relación de los componentes de la sustancia: 0.703:1.406:2.812. Se podría escribir la fórmula del compuesto como $Mg_{0.703}Al_{1.406}O_{2.812}$, pero, claro está, los números que se usen deben ser enteros. Si se dividen las tres cantidades de moles entre el número más pequeño (5) se conserva la relación, ya que los tres se dividen entre el mismo número y el resultado de la división sí es una relación de números enteros. Esta relación final se puede usar para escribir correctamente la fórmula empírica: $MgAl_2O_4$.

COMPOSICIÓN A PARTIR DE LA FÓRMULA

La fórmula de un compuesto implica que existen relaciones fijas entre los pesos de dos elementos cualesquiera en un compuesto específico o entre el peso de cualquier elemento y el peso del compuesto total. Se pueden visualizar mejor esas relaciones si se escribe la fórmula de manera vertical, como se ilustra en la tabla 3-2, para el compuesto Al_2O_3.

La suma de los elementos en la columna (4) es igual a la masa molar del compuesto. Los valores de la columna (5) representan la *fracción* de cada elemento en el compuesto. En realidad, esos números son adimensionales (se simplifican g/g) y son iguales en cualquier unidad de masa que se use en cálculos similares. Eso quiere decir que las cantidades de los elementos se pueden expresar en 1 tonelada del compuesto y los elementos en toneladas, o en 1 libra del compuesto en términos de libras de los elementos.

www.FreeLibros.com

Tabla 3-1

(1) Elemento, E	(2) Masa de E por cantidad fija del compuesto (en este caso, 100 g), m(E)	(3) Masa atómica de E, A_r(E)	(4) Cantidad de E en moles de átomos, $n(\text{E}) = \frac{m(\text{E})}{A_r(\text{E})}$	(5) $\frac{n(\text{E})}{\text{Menor valor de } n(\text{E})}$
Mg	17.09 g	24.31 g/mol	0.703 mol	1.00
Al	37.93 g	26.98 g/mol	1.406 mol	2.00
O	44.98 g	16.00 g/mol	2.812 mol	4.00

Tabla 3-2

(1)	(2) n(E) por mol del compuesto	(3) A_r(E) (masa atómica del elemento)	(4) m(E) por mol del compuesto $= n(\text{E}) \times A_r(\text{E})$	(5) m(E) por g del compuesto
Al_2	2 mol	27.0 g/mol	54.0 g	$\frac{54.0\text{ g Al}}{102.0\text{ g } Al_2O_3} = 0.529\text{ g Al/g } A_2O_3$
			48.0 g	$\frac{48.0\text{ g O}}{102.0\text{ g } Al_2O_3} = 0.471\text{ g O/g } Al_2O_3$
O_3	3 mol	16.0 g/mol		
Al_2O_3	1 mol		Masa molar = 102.0 g	**Comprobación: 1.000**

El *porcentaje* de aluminio en Al_2O_3 es la cantidad de partes en peso de Al en 100 partes en peso de Al_2O_3. Por consiguiente, el porcentaje se expresa con un número 100 veces mayor que la fracción. Entonces, los porcentajes de aluminio y oxígeno son 52.9% y 47.1%, respectivamente. La suma de los porcentajes de los componentes de cualquier compuesto debe ser igual a 100%.

A veces es preferible indicar la composición de una sustancia con respecto a un elemento en particular que ésta contenga. Por ejemplo, el contenido de aluminio en el vidrio se puede expresar como Al_2O_3, aunque no hay óxido de aluminio en la formulación del vidrio. Entonces, una muestra de vidrio que tenga 1.3% de Al_2O_3 contiene aluminio suficiente para que, si todo el aluminio que hay en una muestra de 100 g de vidrio se convirtiera en Al_2O_3, el peso de Al_2O_3 sería 1.3 g. En muchos casos, las notaciones de los elementos como sus óxidos son resultado de errores históricos en la asignación de estructuras químicas de sustancias complejas. Sea cual fuere el origen, es un procedimiento directo convertir los datos en esa forma a una composición elemental, o viceversa, usando un *factor cuantitativo* como el que se determinó en la columna (5) de la tabla 3-2. La relación de aluminio a óxido de aluminio se puede expresar como:

$$\frac{54\text{ g Al}}{102.0\text{ g } Al_2O_3} \quad \text{o bien} \quad \frac{102.0\text{ g } Al_2O_3}{54.0\text{ g Al}}$$

y se llama factor cuantitativo. Esos factores se pueden usar como factores de conversión especiales en problemas numéricos, como el problema 1.19 del capítulo 1.

FACTORES NO ESTEQUIOMÉTRICOS

La *estequiometría* es una serie de cálculos que se basa en fórmulas y ecuaciones químicas y se describirá en el capítulo 4. El uso de factores de conversión es común aun cuando las proporciones relativas no estén fijas por una fórmula química. Suponga una aleación de plata que se use en joyería. (Las aleaciones son mezclas de metales y, como mezclas,

www.FreeLibros.com

se pueden producir en relaciones distintas entre metales.) Cierta aleación contiene 86% de plata. Los factores basados en esa composición, como por ejemplo:

$$\frac{0.86\text{ g Ag}}{1\text{ g de aleación}} \quad \text{o bien} \quad \frac{100\text{ g de aleación}}{86\text{ g Ag}}$$

se pueden usar como factores de conversión en todos los problemas donde aparezcan aleaciones de esta composición en particular, y se llaman *factores no estequiométricos*.

MASAS MOLECULARES NUCLÍDICAS Y FÓRMULAS QUÍMICAS

La *masa molecular* de un compuesto se calcula sumando las masas atómicas de los elementos que lo forman. Esas masas son las masas atómicas promedio, que son masas ponderadas de las diversas formas isotópicas de los elementos involucrados. La *masa molecular nuclídica* se puede definir, para una molécula formada de determinados núclidos, sumando las masas atómicas de éstos, de la misma manera que se calcula la masa molecular a partir de las masas atómicas.

El *espectrómetro de masas* es un instrumento capaz de separar las partículas de distinta composición isotópica y medir sus masas relativas individuales. También, separa un compuesto átomo por átomo, produciendo fragmentos que se pueden detectar por sus masas específicas. La distinción de varios fragmentos y el grado de precisión con que se determinan las masas proveen información de la que se puede deducir la fórmula molecular exacta, sin recurrir a un análisis químico cuantitativo para la composición.

EJEMPLO 1 Se tienen los tres gases CO, C_2H_4 y N_2. Como ^{12}C, ^{16}O, ^{14}N y ^{1}H predominan sobre todos los demás isótopos, el espectrómetro de masas revelará la presencia de una partícula con masa aproximada de 28 en los tres casos. Si las mediciones se hacen con gran precisión, se podrán diferenciar los tres gases por las masas de sus núclidos, que se calculan a continuación:

$^{12}C^{16}O$	$^{12}C_2{}^{1}H_4$	$^{14}N_2$
12.0000	2(12.0000) = 24.0000	2(14.00307) = 28.0061
15.9949	4(1.00783) = 4.0313	
27.9949 u	28.0313 u	28.0061 u

EJEMPLO 2 Calcule la fórmula de un compuesto orgánico cuyas especies de núclidos dominantes hacen que su masa molecular precisa sea de 44.025. Se sabe que no están presentes otros elementos además de C, H, O y N.

La cantidad de átomos de carbono en la molécula, n(C), debe ser 1 cuando menos, porque de lo contrario el compuesto no sería orgánico. El valor de n(C) no puede ser mayor que 3, porque 4 átomos de carbono aportarían 48 al número de masa total de la molécula, que es 44. Restricciones parecidas limitan la cantidad de átomos de oxígeno y nitrógeno por molécula. Las combinaciones posibles de carbono, oxígeno y nitrógeno, consistentes con la masa límite, aparecen en la columna (1) de la tabla 3-3.

En la columna (2) se muestra una lista de los números de masa de los esqueletos de carbono, nitrógeno y oxígeno. En la columna (3) se indica la cantidad de átomos de hidrógeno necesarios para que el número de masa de la molécula sea 44. En la columna (4) se muestra la cantidad máxima de átomos de H consistentes con las reglas de la estructura molecular, que se describirán en los capítulos 9 y 15. Una de esas reglas establece que n(H, máx.) sea igual al doble de la cantidad de átomos de carbono más la cantidad de átomos de nitrógeno, más 2. En la columna (5) se presentan las fórmulas permitidas consistentes con el número de masa total y con todas las hipótesis y reglas. Observe que se desechan todos los esqueletos para los cuales el número de la columna (3) (la masa que debe suministrarse con hidrógeno) es mayor que el número de la columna (4) (la cantidad de hidrógeno permitida para el esqueleto, según las reglas de los números de oxidación). En la columna (6) se muestran las masas moleculares nuclídicas para las fórmulas permitidas, calculadas con las masas de los núclidos de la tabla 2-1. Cuando las masas moleculares calculadas se comparan con el valor experimental de 44.025, se deduce que C_2OH_4 es la única fórmula admisible que se ajusta a los datos dentro de la precisión indicada; por consiguiente, ésta debe ser la fórmula de la sustancia.

www.FreeLibros.com

Tabla 3-3

(1) Esqueleto (C, O, N)	(2) Número de masa del esqueleto	(3) 44 menos el número de masa del esqueleto	(4) n(H, máx.)	(5) Fórmula molecular	(6) Masa molar nuclídica
C	12	32	4		
C_2	24	20	6		
C_3	36	8	8	C_3H_8	44.063
CO	28	16	4		
CO_2	44	0	4	CO_2	43.990
C_2O	40	4	6	C_2OH_4	44.026
CN	26	18	5		
CN_2	40	4	6	CN_2H_4	44.037
C_2N	38	6	7	C_2NH_6	44.050
CON	42	2	5	$CONH_2$	44.014

PROBLEMAS RESUELTOS

CÁLCULO DE FÓRMULAS

3.1. Deduzca la fórmula empírica de un hidrocarburo que al analizarlo resultó con la siguiente composición porcentual: C = 85.63% y H = 14.37%.

La tabla, basada en 100 g del compuesto, es la siguiente:

E	m(E)	A_r(E)	$n(\text{E}) = \dfrac{m(\text{E})}{A_r(\text{E})}$	$\dfrac{n(\text{E})}{7.129\ \text{mol}}$
C	85.63 g	12.011 g/mol	7.129 mol	1.000
H	14.37 g	1.008 g/mol	14.26 mol	2.000

donde E = elemento, m(E) = masa del elemento por 100 g del compuesto, A_r(E) = masa atómica del elemento, n(E) = cantidad del elemento por 100 g de compuesto, expresada en moles de átomos.

El procedimiento de dividir n(E) entre n(C) equivale a calcular la cantidad de átomos de cada elemento por cada átomo de carbono. La relación de átomos de H y átomos de C es 2:1. Eso quiere decir que la fórmula empírica es CH_2 y que la fórmula molecular será un múltiplo de CH_2; esto en caso de que se contara con la información para determinar la fórmula molecular, información que no se tiene.

La fórmula empírica CH_2 no corresponde a una sustancia estable. Será necesario que se determine la masa molar para poder establecer la fórmula molecular. Si este hidrocarburo fuera un gas o un líquido que se volatilizara con facilidad, podría determinarse su masa molar a partir de la densidad del gas, como se describe en el capítulo 5. Suponga que dicha determinación proporciona como resultado una masa molar aproximada de 55 g/mol. ¿Cuál es la fórmula molecular?

Como la masa de la fórmula empírica, CH_2, es 14 u, se puede dividir la masa molar indicada para determinar la cantidad de unidades de fórmula empírica que se necesitan para obtener la masa molar de 55. En el cálculo, FE representa la fórmula empírica.

$$\frac{55\ \dfrac{\text{g}}{\text{mol}}}{14\ \dfrac{\text{g}}{\text{FE}}} = 3.93\ \text{FE/mol}$$

El cálculo indica que hay 4 unidades de fórmula empírica por fórmula molecular, que entonces debe ser C_4H_8. A manera de verificación, el buteno es un compuesto con la fórmula C_4H_8.

www.FreeLibros.com

3.2. El análisis de un compuesto indica que su composición es 26.57% de K, 35.36% de Cr y 38.07% de O. Deduzca la fórmula empírica de ese compuesto.

Se puede presentar la información y la solución en la forma de la siguiente tabla:

(1) E	**(2)** m(E)	**(3)** A_r(E)	**(4)** $n(\text{E}) = \dfrac{m(\text{E})}{A_r(\text{E})}$	**(5)** $\dfrac{n(\text{E})}{0.6800\ \text{mol}}$	**(6)** $\dfrac{n(\text{E})}{0.6800\ \text{mol}} \times 2$
K	26.57 g	39.10 g/mol	0.6800 mol	1.000	2
Cr	35.36 g	52.00 g/mol	0.6800 mol	1.000	2
O	38.07 g	16.00 g/mol	2.379 mol	3.499	7

A diferencia del ejemplo anterior, no todos los números de la columna (5) son enteros. La relación de las cantidades de átomos de los dos elementos debe ser una relación de números enteros pequeños para satisfacer uno de los postulados de la teoría atómica de Dalton. Si se tienen en cuenta los errores experimentales y la incertidumbre en los cálculos, se ve que en la columna (5), la cantidad para el oxígeno, 3.499, es en esencia 3.500. Si se redondea a 3.5, se puede obtener un número entero multiplicando por 2 (para eliminar el 0.5). Naturalmente, también se deben multiplicar las otras cantidades para conservar la relación. Al hacerlo se llega a una relación 2:2:7, que se muestra en la columna (6) y se deduce que la fórmula del compuesto es $K_2Cr_2O_7$.

3.3. Una muestra de 15.00 g de una sal hidratada, $Na_2SO_4 \cdot xH_2O$, contiene 7.05 g de agua. Determine la fórmula de la sal.

Los *hidratos* son compuestos que contienen moléculas de agua débilmente unidas a los demás componentes. En general, se puede eliminar el H_2O por calentamiento y después volverla a introducir por humectación o por absorción de humedad del aire. Se puede considerar que los grupos Na_2SO_4 y H_2O son unidades que forman el compuesto y que se pueden usar sus unidades de masa fórmula en lugar de las masas atómicas. Este problema es diferente de los anteriores porque no se indican las composiciones porcentuales; en lugar de ello se debe trabajar con una masa de la sal hidratada, y se cuenta con el dato de la masa de la sal *anhidra* (sin agua). Se puede elaborar una tabla para la solución, usando esos datos.

(1) X	**(2)** m(X)	**(3)** M(X)	**(4)** $n(\text{X}) = \dfrac{m(\text{X})}{\text{M}(\text{X})}$	**(5)** $\dfrac{n(\text{X})}{0.0559\ \text{mol}}$
Na_2SO_4	7.95 g	142.1 g/mol	0.0559 mol	1.00
H_2O	7.05 g	18.02 g/mol	0.391 mol	6.99

La columna (5) se determina en este problema, como en el anterior, al dividir los dos números entre el menor (0.0559), con lo que se conserva la relación molar de 0.0559:0.391 y se llega a una relación de números enteros necesaria para escribir la fórmula química. En la columna (5) aparece 6.99, número tan cercano a un número entero que se puede suponer que la diferencia se debe a un error experimental. La relación molar de Na_2SO_4 a H_2O es 1 a 7, y la fórmula empírica que resulta es $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$.

3.4. Se calienta en el aire una muestra de 2.500 g de uranio. El óxido resultante pesó 2.949 g. Determine la fórmula empírica del óxido.

El óxido contiene 2.500 g de uranio, y por resta: 2.949 g de óxido de uranio − 2.500 g de uranio = 0.449 g de oxígeno. Al dividir los pesos de uranio y oxígeno entre sus masas atómicas respectivas resulta que hay 0.01050 mol de U y 0.02806 mol de O. Se dividen ambos entre la cantidad menor de moles, 0.01050, y se obtiene una relación de 1 mol de U:2.672 mol de O. Aquí sería un error redondear, como se describe a continuación. Como 2.672 es cercano a $2\frac{2}{3}$, al multiplicar por 3 se obtendría un número entero o, quizá, cercano a un entero. El resultado es una relación cercana a números enteros, 3.00 mol de U:8.02 mol de O. En vista de la posibilidad de errores humanos en el análisis, y de los errores en los cálculos, la fórmula del compuesto es U_3O_8.

Debe ponerse especial atención a la importancia de hacer los cálculos con tantas cifras significativas como requiera la precisión analítica; la información del problema tiene 4 cifras significativas. Si los números en la relación 1:2.67 se

www.FreeLibros.com

redondean en este momento, resultaría en una relación de 1:3 y la fórmula sería UO_3. Aunque la fórmula es parecida (considere U_3O_9), no es correcta. Además, si los números en la relación 1:2.67 se hubieran multiplicado por 2 para llegar a 2:5.34, y esos números se hubieran redondeado a 2:5 (U_2O_5), también se hubiera llegado a una fórmula incorrecta.

3.5. Se sometió a combustión una muestra de 1.367 g de un compuesto orgánico en una corriente de oxígeno seco y se obtuvieron 3.002 g de CO_2 y 1.640 g de H_2O. Si el compuesto original sólo contenía carbono, hidrógeno y oxígeno, ¿cuál es su fórmula empírica?

Como la relación de una fórmula química es una relación de números enteros pequeños de los moles de los elementos, el primer paso de la solución consiste en determinar la cantidad de gramos de cada elemento. En este paso se debe aislar el elemento que se desea del compuesto producido por la combustión, y logra al multiplicar por la fracción del compuesto que forma el elemento.

$$n(\text{C}) = \left(\frac{1\text{ mol C}}{1\text{ mol CO}_2}\right)(3.002\text{ g CO}_2) = \left(\frac{12.01\text{ g C}}{44.01\text{ g CO}_2}\right)(3.002\text{ g CO}_2) = 0.819\text{ g C}$$

$$n(\text{H}) = \left(\frac{2\text{ mol H}}{1\text{ mol H}_2\text{O}}\right)(1.640\text{ g H}_2\text{O}) = \left(\frac{2(1.008\text{ g H})}{18.02\text{ g H}_2\text{O}}\right)(1.640\text{ g H}_2\text{O}) = 0.184\text{ g H}$$

La cantidad de oxígeno en el compuesto orgánico se obtiene con una simple resta de la masa de la muestra menos el carbono y el hidrógeno: $1.367 - 0.819 - 0.184 = 0.364$ g de O.

Como las cantidades de moles son necesarias para escribir la fórmula química, se deben realizar las conversiones de gramos a moles.

$$\frac{0.819\text{ g C}}{12.01\text{ g C/mol C}} = 0.0682\text{ mol C}$$

$$\frac{1.835\text{ g H}}{1.008\text{ g H/mol H}} = 0.1820\text{ mol H}$$

$$\frac{0.364\text{ g O}}{16.00\text{ g O/mol O}} = 0.0228\text{ mol O}$$

Al dividir cada resultado entre el valor más pequeño, 0.0228, se obtiene la relación 3:8:1 y la fórmula química es C_3H_8O.

PROBLEMAS DE COMPOSICIÓN

3.6. Una cinta de cobre que pesa 3.178 g se calienta fuertemente en una corriente de oxígeno, hasta que toda ella se convierte en 3.978 g del compuesto negro de cobre y oxígeno. ¿Cuál es la composición porcentual de cobre y oxígeno en este compuesto?

$$\begin{aligned}\text{Peso total del óxido negro} &= 3.978\text{ g}\\ \text{Peso de cobre en el óxido} &= \underline{3.178\text{ g}}\\ \text{Peso de oxígeno en el óxido} &= 0.800\text{ g}\end{aligned}$$

$$\text{Fracción de cobre} = \frac{\text{peso de cobre en el óxido}}{\text{peso total del óxido}} = \frac{3.178\text{ g}}{3.978\text{ g}} = 0.799 = 79.9\%\text{ Cu}$$

$$\text{Fracción de oxígeno} = \frac{\text{peso de oxígeno en el óxido}}{\text{peso total del óxido}} = \frac{0.800\text{ g}}{3.978\text{ g}} = 0.201 = 20.1\%\text{ O}$$

Observe que el total de los dos porcentajes es 100%, lo cual es una verificación de los cálculos.

3.7. *a*) Determine los porcentajes de hierro en $FeCO_3$, Fe_2O_3 y Fe_3O_4. *b*) ¿Cuántos kilogramos de hierro se podrían obtener a partir de 2.000 kg de Fe_2O_3?

www.FreeLibros.com

a) La masa molar de $FeCO_3$ es 115.86; la de Fe_2O_3 es 159.69, y la de Fe_3O_4 es 231.54. Se debe calcular la fracción del hierro que se encuentra en cada compuesto y después convertir cada fracción en composición porcentual.

$$\text{Fracción de Fe en } FeCO_3 = \frac{m(1 \text{ mol Fe})}{m(1 \text{ mol } FeCO_3)} = \frac{55.847 \text{ g}}{115.86 \text{ g}} = 0.4820 \quad \text{o bien} \quad 48.20\%$$

$$\text{Fracción de Fe en } Fe_2O_3 = \frac{m(2 \text{ mol Fe})}{m(1 \text{ mol } Fe_2O_3)} = \frac{2(55.847)}{159.69 \text{ g}} = 0.6994 \quad \text{o bien} \quad 69.94\%$$

$$\text{Fracción de Fe en } Fe_3O_4 = \frac{m(3 \text{ mol Fe})}{m(1 \text{ mol } Fe_3O_4)} = \frac{3(55.847) \text{ g}}{231.54 \text{ g}} = 0.7236 \quad \text{o bien} \quad 72.36\%$$

b) De *a*), el peso de Fe en 2.00 kg de Fe_2O_3 es $0.6994 \times 2.000 \text{ kg} = 1.399 \text{ kg}$ de Fe.

3.8. Determine la composición porcentual de cada uno de los elementos en el carbonato de potasio, cuya fórmula es K_2CO_3.

$$\begin{aligned} 2 \text{ moles de K} = 2(39.0983) &= 78.197 \text{ g de K} \\ 1 \text{ mol de C} = 1(12.011) &= 12.011 \text{ g de C} \\ 3 \text{ moles de O} = 3(15.9994) &= 47.998 \text{ g de O} \\ \text{Masa molar de } K_2CO_3 &= 138.206 \text{ g} \end{aligned}$$

Un mol de K_2CO_3 contiene

$$\text{Fracción de K en } K_2CO_3 = \frac{78.197}{138.206} = 0.5658 \quad \text{o bien} \quad 56.58\% \text{ K}$$

$$\text{Fracción de C en } K_2CO_3 = \frac{12.011}{138.206} = 0.0869 \quad \text{o bien} \quad 8.69\% \text{ C}$$

$$\text{Fracción de O en } K_2CO_3 = \frac{47.998}{138.206} = 0.3473 \quad \text{o bien} \quad 34.73\%$$

La suma de los porcentajes es 100%, que es la comprobación de los cálculos.

3.9. El CaO se puede obtener de la piedra caliza, $CaCO_3$, eliminando el CO_2 por calentamiento. *a*) Calcule el porcentaje de CaO en $CaCO_3$. *b*) ¿Cuántas libras de CaO se pueden obtener de 1 tonelada de piedra caliza, que contiene 97.0% de $CaCO_3$? (1 ton = 2 000 lb)

a) Hay 1 mol de CaO por mol de $CaCO_3$. Es posible definir un factor cuantitativo (factor de conversión) y aplicarlo para determinar la fracción y después la composición porcentual de CaO en $CaCO_3$.

$$\text{Fracción de CaO en } CaCO_3 = \frac{\text{masa molar de CaO}}{\text{masa molar de } CaCO_3} = \frac{56.1}{100.1} = 0.560 \quad \text{o bien} \quad 56\% \text{ CaO}$$

b) Primero se debe calcular el peso de $CaCO_3$ en una tonelada de piedra caliza y después el peso de CaO.

$$\text{Peso de } CaCO_3 \text{ en 1 ton de piedra caliza} = 0.970 \times 2\,000 \text{ lb} = 1\,940 \text{ lb de } CaCO_3$$

$$\begin{aligned} \text{Peso de CaO} &= (\text{fracción de CaO en } CaCO_3)(\text{peso de } CaCO_3) \\ &= (0.560)(1\,940) = 1\,090 \text{ lb de CaO en 1 ton de piedra caliza} \end{aligned}$$

3.10. ¿Cuántos gramos de disolución de ácido sulfúrico al 58.0% se necesitan para tener 150 g de H_2SO_4?

Sea w = masa (peso) de la disolución de ácido sulfúrico. También, observe que hay 58.0 gramos de ácido puro por 100 gramos de disolución (disolución de H_2SO_4 al 58.0%).

$$\left(\frac{58.0 \text{ g de } H_2SO_4}{100 \text{ g de disolución}}\right) w = 150 \text{ g } H_2SO_4$$

$$w = 259 \text{ g de disolución}$$

www.FreeLibros.com

En una segunda forma de resolución se evita el álgebra, aplicando el concepto del factor de conversión presentándolo de manera que las unidades se simplifiquen en forma adecuada.

$$(150\text{ g } H_2SO_4)\left(\frac{100\text{ g de disolución}}{58.0\text{ g } H_2SO_4}\right) = 259\text{ g de disolución}$$

3.11. ¿Cuánto calcio hay en la cantidad de $Ca(NO_3)_2$ que contiene 20.0 g de nitrógeno?

No es necesario calcular el peso del nitrato de calcio que contiene 20.0 g de N. La relación entre el calcio y el nitrógeno se puede determinar en forma directa a partir de la fórmula. Hay 2 átomos de nitrógeno por cada átomo de calcio. Esta relación también se puede expresar usando moles: 2 mol de N:1 mol de Ca.

$$\text{Peso de Ca} = (20.0\text{ g N})\left(\frac{1\text{ mol Ca}}{2\text{ mol N}}\right) = (20.0\text{ g N})\left(\frac{40.08\text{ g Ca}}{2(14.01\text{ g N})}\right) = 28.6\text{ g Ca}$$

3.12. *a*) ¿Cuánto ácido sulfúrico, H_2SO_4, puede producirse con 500 kg de azufre? *b*) ¿Cuántos kilogramos de sal de Glauber, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, se pueden obtener con 1 000 kg de H_2SO_4?

a) La fórmula del ácido sulfúrico indica que 1 mol de S (32.07 g de S) forma 1 mol de H_2SO_4 (98.08 g de H_2SO_4). Suponga que la eficiencia de la reacción es 100%. Entonces, como la *relación* de dos elementos cualesquiera que intervengan en la fórmula se puede expresar como relación de las unidades de masa (g/mol), es posible usar un factor de conversión que contenga información tanto del ácido sulfúrico como del azufre.

$$\text{Peso de } H_2SO_4 = (500\text{ kg S})\left(\frac{98.08\text{ kg } H_2SO_4}{32.07\text{ kg S}}\right) = 1\,529\text{ kg } H_2SO_4$$

b) 1 mol de H_2SO_4 (98.08 g/mol) forma 1 mol de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (322.2 g/mol), dado que cada sustancia contiene un grupo sulfato (SO_4) por unidad fórmula. Entonces,

$$\text{Peso de } Na_2SO_4 \cdot 10H_2O = (1.000\text{ kg } H_2SO_4)\left(\frac{322.2\text{ kg } Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)}{98.08\text{ kg } H_2SO_4}\right)$$

$$= 3.285\text{ kg } Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$$

3.13. ¿Cuántas toneladas de $Ca_3(PO_4)_2$ se deben tratar con carbón y arena en un horno eléctrico para obtener 1 tonelada de fósforo? Suponga la conversión completa del fósforo.

La fórmula de fosfato de calcio indica que 2 mol de P (2×30.974 g P = 61.95 g P) están contenidos en 1 mol de $Ca_3(PO_4)_2$ (310.2 g/mol). Entonces, al hacer la conversión de gramos a toneladas en la relación de pesos, resulta

$$\text{Peso de } Ca_3(PO_4)_2 = (1\text{ ton P})\left(\frac{310.2\text{ tons } Ca_3(PO_4)_2}{61.95\text{ tons P}}\right) = 5.01\text{ tons } Ca_3(PO_4)_2$$

3.14. Una moneda de plata pesa 5.82 g y se disuelve en ácido nítrico. Cuando se agrega cloruro de sodio a la disolución, precipita toda la plata como AgCl. El precipitado de AgCl pesa 7.20 g. Determine el porcentaje de plata en la moneda.

$$\text{Fracción de Ag en AgCl} = \frac{\text{masa molar de Ag}}{\text{masa molar de AgCl}} = \frac{107.9}{143.3} = 0.753$$

$$\text{Masa de Ag en 7.20 g de AgCl} = (0.753)(7.20\text{ g}) = 5.42\text{ g Ag}$$

y como la moneda de 5.82 g contiene 5.42 g de Ag,

$$\text{Porcentaje de plata en la moneda} = \frac{5.42\text{ g}}{5.82\text{ g}} \times 100 = 0.931 \times 100 = 93.1\%$$

www.FreeLibros.com

3.15. Una muestra de mena impura de sulfuro contiene 42.34% de Zn. Calcule el porcentaje de ZnS puro en la muestra.

La fórmula ZnS indica que 1 mol de ZnS contiene 1 mol de Zn, con lo cual el factor de conversión es:

$$\frac{1 \text{ masa molar de ZnS}}{1 \text{ masa molar de Zn}} = \frac{97.46 \text{ g ZnS}}{65.39 \text{ g Zn}}$$

Suponga 100.0 g de muestra; contiene 42.34 g de Zn. Entonces, al aplicar el factor de conversión,

$$(42.34 \text{ g Zn})\left(\frac{97.46 \text{ g ZnS}}{65.39 \text{ g Zn}}\right) = 63.11 \text{ g ZnS en 100 g de muestra, o bien 63.11\% de ZnS puro}$$

3.16. Los fertilizantes son compuestos o mezclas que se usan con frecuencia como fuente de potasio, nitrógeno y fósforo para el terreno. Si un costal de fertilizante contiene KNO_3 (nitrato de potasio) casi puro, ¿qué porcentajes de los tres elementos importantes debe mencionar la etiqueta?

Se considerará un mol de KNO_3 puro, que contiene

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol de K} &= 39.10 \text{ g} \\ 1 \text{ mol de N} &= 14.01 \text{ g} \\ 3 \text{ moles de O} = 3(16.00) &= \underline{48.00 \text{ g}} \\ \text{Masa molar de } KNO_3 &= 101.11 \text{ g} \end{aligned}$$

Porcentaje de K = (39.10 g de K/101.11 g de compuesto) × 100 = 38.67%

Porcentaje de N = (14.01 g de N/101.11 g de compuesto) × 100 = 13.86%

Porcentaje de P = 0%

3.17. *a*) Se realizó un análisis de carbón bituminoso de Pennsylvania de la siguiente manera: se pesaron exactamente 2.500 g en un crisol de sílice fundida. Después de secarlo durante 1 h a 110°C, el residuo libre de humedad pesa 2.415 g. Entonces el crisol se cubre con una tapa con ventilación y se calienta fuertemente hasta que no queda materia orgánica volátil. El coque residual pesa 1.528 g. El crisol se calienta más, pero sin la tapa, hasta que desaparezcan todas las manchas de carbón y se obtiene al final ceniza que pesa 0.245 g. ¿Cuál es el *análisis aproximado* de este carbón, es decir, los porcentajes de humedad, materia combustible volátil (MCV), carbono fijo (CF) y ceniza?

$$\begin{aligned} \text{Humedad} &= 2.500 \text{ g} - 2.415 \text{ g} = 0.085 \text{ g} \\ \text{MCV} &= 2.415 \text{ g} - 1.528 \text{ g} = 0.887 \text{ g} \\ \text{CF} &= 1.528 \text{ g} - 0.245 \text{ g} = 1.283 \text{ g} \\ \text{carbón} &= \underline{0.245 \text{ g}} \\ \text{Total} &= 2.500 \text{ g de ceniza} \end{aligned}$$

$$\text{Fracción de humedad} = \frac{0.085 \text{ g}}{2.50 \text{ g}} = 0.034 \qquad \text{y} \qquad 0.034 \times 100 = 3.4\%$$

De igual modo se calculan los demás porcentajes, que son 35.5% de MCV, 51.3% de CF y 9.8% de ceniza.

b) Con "base seca" una muestra de carbón tiene el siguiente análisis: MCV = 21.06%; CF = 71.80% y ceniza = 7.14%. Si la humedad presente en el carbón es 2.49%, ¿cuál es el análisis con "base húmeda"?

Si la muestra de carbón fuera de 100 g, se pueden usar los porcentajes sin el agua (100 − 2.49 = 97.5 g de muestra seca) y la solución es:

MCV	(0.2106)(97.5) = 20.5 g en 100 g de carbón húmedo, o bien	20.5%
CF	(0.7180)(97.5) = 70.0 g en 100 g de carbón húmedo, o bien	70.0%
Ceniza	(0.0714)(97.5) = 7.0 g en 100 g de carbón húmedo, o bien	7.0%

Cuando se suman estos porcentajes y se incluye 2.5% de la humedad, la suma es 100%.

www.FreeLibros.com

3.18. Un fertilizante "A" contiene 38.7% de K, 13.9% de N y nada de P. Otro fertilizante, "B", contiene 12.2% de N, 26.9% de P y nada de K. *a*) ¿Cuáles son los porcentajes de K, N y P en un fertilizante preparado al mezclar pesos iguales de A y B? *b*) El fabricante desea vender una mezcla de A y B en la que los elementos K y P estén presentes en partes iguales. ¿Qué proporciones de A y B deben usarse?

a) Si se opta por mezclar 100 g de cada fertilizante, se llega a la composición de 200 g de mezcla, de donde se pueden calcular los porcentajes solicitados.

	K	N	P
A partir de A	38.7 g	13.9 g	0 g
A partir de B	0 g	0 g	26.9 g
Mezcla	38.7 g	26.1 g	26.9 g
Porcentajes (mezcla/2)	19.4%	13.1%	13.5%

b) Se pueden tomar como base 100 g de la mezcla, y hacer que c = g de A; entonces $100 - c$ = g de B. En esta mezcla se establece que % de K = % de P:

$$0.387c = 0.269(100 - c)$$

Al resolver esta ecuación se observa que $c = 41.0$ g de A, y $(100 - c) = 59.0$ g de B.

3.19. Cuando se usa el *proceso Bayer* para recuperar aluminio de menas silíceas, siempre se pierde algo del aluminio por la formación de un "lodo" que tiene la fórmula promedio $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 5SiO_2 \cdot 5H_2O$. Como los iones aluminio y sodio siempre están en exceso en la disolución donde se forma este precipitado, la precipitación del silicio en el "lodo" es completa. Cierta mena contiene 13% (en peso) de caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) y 87% de gibbsita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$). ¿Qué porcentaje del aluminio total de esta mena es recuperable con el proceso Bayer?

Si se fueran a obtener 100 g del mineral, contendrían 13 g de caolín y 87 g de gibbsita. Se calculan las cantidades de aluminio con los procedimientos siguientes:

$$\text{Peso de Al en 13 g de caolín} = 13\,\text{g caolín} \times \frac{2\,\text{mol Al}}{1\,\text{mol caolín}} = 13 \times \frac{54.0}{258} = 2.7\,\text{g Al}$$

$$\text{Peso de Al en 87 g de gibbsita} = 87\,\text{g gibbsita} \times \frac{2\,\text{mol Al}}{1\,\text{mol gibbsita}} = 87 \times \frac{54.0}{156} = 30.1\,\text{g Al}$$

$$\text{Peso total de Al en 100 g de la mena} = 2.7\,\text{g} + 30.1\,\text{g} = 32.8\,\text{g de Al}$$

El caolín tiene igual cantidad de átomos de Al que de Si, y 13 g de caolín contienen 2.7 g de Al. El lodo contiene 6 átomos de Al por 5 átomos de Si, es decir, en el caolín se pierden 6 átomos de Al por cada 5 átomos de Si. Eso significa que la precipitación de todo el Si a partir de 13 g de caolín conlleva la pérdida de $\left(\frac{6}{5}\right)(2.7\,\text{g}) = 3.2\,\text{g}$ de Al.

$$\text{Fracción de Al recuperable} = \frac{\text{Al recuperable}}{\text{Al total}} = \frac{(32.8 - 3.2)\,\text{g}}{32.8\,\text{g}} = 0.90 \quad \text{es decir} \quad 90\%$$

3.20. Tras secarse parcialmente, se analizó una arcilla y el resultado fue: 50% de sílice y 7% de agua. La arcilla original contenía 12% de agua. ¿Cuál es el porcentaje de sílice en la muestra original?

Se debe suponer que sólo se perdió agua en el proceso de secado. Las arcillas original y parcialmente seca tienen las composiciones siguientes:

	% de agua	% de sílice	Otros
Original	12	p	$88 - p$
Seca	7	50	43

www.FreeLibros.com

La relación de sílice y los demás componentes secos debe ser igual en ambas arcillas, entonces

$$\frac{p}{88 - p} = \frac{50}{43}$$

Al despejar, resulta $p = 47$. Eso quiere decir que había 47% de sílice en la arcilla original.

3.21. El bronce es una aleación de cobre y estaño. Se hizo reaccionar una muestra de 0.6554 g de cierto bronce con ácido nítrico y se eliminó el estaño. Después del manejo adecuado de la disolución y de una titulación con tiosulfato de sodio, resultó que contenía 8.351 milimoles de cobre. Calcule los porcentajes de cobre y estaño en este bronce.

$$\%\ \text{Cu} = 100\% \times \frac{8.351 \times 10^{-3}\ \text{mol Cu} \times \left(\dfrac{63.55\ \text{g Cu}}{\text{mol Cu}}\right)}{0.6554\ \text{g muestra}} = 80.97\%\ \text{Cu}$$

$$\%\ \text{Sn} = 100.00\% - 80.97\% = 19.03\%\ \text{Sn}$$

3.22. Una pepita de oro y cuarzo pesa 100 g y tiene una densidad de 6.4 g/cm^3. La densidad del oro es 19.3 g/cm^3 y la del cuarzo es 2.65 g/cm^3. Calcule el peso de oro en la pepita.

Si se define a w como el peso de oro en la pepita, la cantidad de cuarzo es 100 g $- w$.

$$\text{Volumen de la pepita} = (\text{volumen de oro}) + (\text{volumen de cuarzo})$$

$$\frac{100\ \text{g}}{6.4\ \text{g/cm}^3} = \frac{w}{19.3\ \text{g/cm}^3} + \frac{100\ \text{g} - w}{2.65\ \text{g/cm}^3}$$

Al despejar w, se encuentra que la pepita contiene 68 g de oro.

MASAS MOLARES

3.23. Una proteína citocromo purificada, aislada de una preparación bacteriana, contenía 0.376% de hierro. ¿Qué se puede decir acerca de la masa molar de la proteína?

El contenido porcentual de hierro es bastante pequeño, 0.376 g por 100 g de muestra. Además, la información del problema implica que cada molécula debe contener como mínimo un átomo de hierro. Si contiene sólo un átomo de hierro (55.8 u), entonces la masa molar M es:

$$0.00376\ \mathsf{M} = 55.8\ \text{u}$$

$$\mathsf{M} = 14\,800\ \text{u} \qquad \text{es decir} \qquad 14\,800\ \text{g/mol de citocromo}$$

Esto quiere decir que si la molécula de proteína contiene n átomos de Fe, la masa molar sería 14 800n u (14 800n g/mol) de citocromo.

Este método de cálculo es útil para determinar la masa molar *mínima* de una sustancia macromolecular (de moléculas grandes), cuando se puede analizar sólo uno de los componentes menores. Con frecuencia, se pueden determinar masas molares aproximadas con un método físico, como presión osmótica o velocidad de sedimentación.

3.24. Una pepsina purificada, aislada de una preparación bovina, se sometió al análisis de aminoácidos de sus productos de hidrólisis. El aminoácido presente en menor cantidad fue lisina, $C_6H_{14}N_2O_2$, y se vio que la cantidad recuperada de lisina era 0.43 g por 100 g de proteína. ¿Cuál es la masa molecular mínima de la proteína?

Las proteínas no contienen aminoácidos libres, pero sí contienen aminoácidos químicamente unidos que por hidrólisis degradante se pueden convertir en los aminoácidos libres. La masa molar de la lisina es 146 y se define a M como la masa molar mínima de la proteína. Como en el problema 3.23, la molécula de la proteína debe ser, cuando menos, lo suficientemente pesada para contener un residuo de lisina.

$$\text{Cantidad de moles de lisina} = \text{cantidad de moles de proteína}$$

$$0.43\ \text{g} \times \frac{1\ \text{mol}}{146\ \text{g}} = 100\ \text{g} \times \frac{1\ \text{mol}}{\mathsf{M}\ \text{g}}$$

Al despejar M, se encuentra que la masa molecular de la pepsina es 34 000 u.

www.FreeLibros.com

3.25. Los poliésteres insaturados producidos con ácido maleico ($C_4H_4O_4$) y etilenglicol ($C_2H_6O_2$) se usan mucho (con estireno y fibra de vidrio) para fabricar estructuras de plástico reforzado. Una porción de 5.00 g de un lote de poliéster se disolvió y se trató con 0.00420 mol de hidróxido de sodio (NaOH), cantidad exacta para neutralizar todos los "grupos ácido terminales" presentes. Como en cada molécula hay dos grupos ácido terminales, ¿cuál es la masa molar promedio del poliéster?

$$2 \times \text{moles de poliéster} = \text{moles de NaOH}$$

$$\text{Moles de poliéster} = 0.00420/2 = 0.00210 \text{ mol de poliéster}$$

$$\mathsf{M} = \text{masa molar} = 5.00 \text{ g}/0.00210 \text{ mol} = 2\,380 \text{ g/mol}$$

FÓRMULA A PARTIR DE MASA MOLECULAR CON NÚCLIDOS ESPECÍFICOS

3.26. Se preparó un compuesto orgánico que contenía cuando menos uno y no más de dos átomos de azufre por molécula. El compuesto no tenía nitrógeno, pero pudo haber tenido oxígeno. La masa molecular determinada por espectrometrometría de masas de la especie con el núclido predominante fue 110.020. *a*) ¿Cuáles son las fórmulas moleculares admisibles, que concuerdan con el número de masa 110 y con las características de la composición elemental? *b*) ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

a) El esqueleto menos el hidrógeno presente en la molécula debe estar formado por los elementos C, O y S. La cantidad de esqueletos posibles se puede reducir con las siguientes consideraciones: *i*) La cantidad máxima de átomos de carbono es 6, porque el número de masa de 7 carbonos más 1 azufre sería 116, demasiado pesado para apegarse al problema. *ii*) La cantidad máxima de átomos de hidrógeno es $2n(\text{C}) + 2 = 14$, por las reglas de la composición molecular de las sustancias orgánicas. *iii*) El esqueleto (C, O, S) debe aportar entre 96 y 110 u al número de masa. Ahora bastará una lista bastante corta, la de la tabla 3-4.

Tabla 3-4

(1) Esqueleto (C, O, S)	**(2)** Número de masa del esqueleto	**(3)** 110 − **(2)**	**(4)** *n*(H, máx)	**(5)** Fórmula molecular	**(6)** Masa molecular con núclidos específicos
CO_4S	108	2	4	CO_4SH_2	109.967
CO_2S_2	108	2	4	$CO_2S_2H_2$	109.949
C_2O_3S	104	6	6	$C_2O_3SH_6$	110.004
C_2OS_2	104	6	6	$C_2OS_2H_6$	109.986
C_3O_2S	100	10	8		
C_3OS_2	100	10	8		
C_4OS	96	14	10		
C_5OS	108	2	12	C_5OSH_2	109.983
C_6S	104	6	14	C_6SH_6	110.019

b) De las seis fórmulas que están de acuerdo con el número de masa conocido, sólo C_6SH_6 concuerda con la masa molecular precisa.

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

CÁLCULO DE FÓRMULAS

3.27. ¿Cuáles son las fórmulas empíricas de los cloruros de vanadio que contienen 58.0%, 67.8% y 73.6% de cloro?

Resp. VCl_2, VCl_3, VCl_4

www.FreeLibros.com

3.28. Un compuesto contiene 21.6% de sodio, 33.3% de cloro y 45.1% de oxígeno. Determine la fórmula empírica del compuesto (masas atómicas: Na = 23.0, Cl = 35.5 y O = 16).

Resp. $NaClO_3$

3.29. Cuando se quema 1.010 g de vapor de zinc en el aire, se produce 1.257 g del óxido. ¿Cuál es la fórmula empírica del óxido?

Resp. ZnO

3.30. Un compuesto tiene la siguiente composición porcentual: H = 2.24%, C = 26.69%, O = 71.07%, y su masa molar es 90. Deduzca su fórmula molecular.

Resp. $H_2C_2O_4$

3.31. Determine la fórmula más simple de un compuesto que tiene la composición siguiente: Cr = 26.52%, S = 24.52% y O = 48.96%.

Resp. $Cr_2S_3O_{12}$ o bien $Cr_2(SO_4)_3$

3.32. Una muestra de 3.245 g de cloruro de titanio se redujo a titanio metálico al añadir sodio. Después de lavar y separar el cloruro de sodio resultante, se secó el metal residual y pesaba 0.819 g. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto original de titanio?

Resp. $TiCl_4$

3.33. Se puede usar magnesio para producir aleaciones fuertes y ligeras con aluminio. *a*) Calcule el porcentaje de magnesio que hay en $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, la sal de Epson, y *b*) en $Mg_3(PO_4)_2$.

Resp. *a*) 7.1% de Mg; *b*) 27.7% de Mg

3.34. Calcule la fórmula del compuesto que forma un hidrato que contiene 44.6% de iterbio y 27.5% de cloro.

Resp. $YbCl_3 \cdot 6H_2O$

3.35. Se determinó que un compuesto orgánico contenía 47.37% de carbono y 10.59% de hidrógeno. Se supuso que el resto es oxígeno. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

Resp. $C_3H_8O_2$

3.36. Deduzca las fórmulas empíricas de los minerales que tienen las composiciones siguientes: *a*) $ZnSO_4$ = 56.14%, H_2O = 43.86%; *b*) MgO = 27.16%, SiO_2 = 60.70%, H_2O = 12.14%; *c*) Na = 12.10%, Al = 14.19%, Si = 22.14%; O = 42.09%, H_2O = 9.48%.

Resp. *a*) $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$; *b*) $2MgO \cdot 3SiO_2 \cdot 2H_2O$; *c*) $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$

3.37. Un *borano* (formado por boro e hidrógeno) contiene 88.45% de boro. ¿Cuál es su fórmula empírica?

Resp. B_5H_{17}

3.38. ¿Cuál es la fórmula empírica de un catalizador que se puede usar en la polimerización del butadieno, si su composición es 23.3% de Co, 25.3% de Mo y 51.4% de Cl?

Resp. $Co_3Mo_2Cl_{11}$

3.39. Una muestra de 1.500 g de un compuesto que sólo contenía C, H y O se quemó por completo. Los únicos productos de combustión fueron 1.738 g de CO_2 y 0.711 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

Resp. $C_2H_4O_3$

3.40. Un análisis elemental demostró que un compuesto orgánico contenía C, H, N y O como únicos componentes. Se quemó por completo una muestra de 1.279 g y como resultado se obtuvieron 1.60 g de CO_2 y 0.77 g de H_2O. Una muestra aparte de 1.625 g contuvo 0.216 g de nitrógeno. ¿Cuál es la fórmula empírica del compuesto?

Resp. $C_3H_7O_3N$

3.41. El "yeso de París" se vende como polvo blanco que se puede mezclar con agua para formar moldes de huellas y diferentes pistas. Es un sulfato de calcio hidratado, $CaSO_4$, que contiene 6.20% de H_2O. ¿Cuál es la fórmula del "yeso de París"?

Resp. $2CaSO_4 \cdot H_2O$ o bien $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$

www.FreeLibros.com

3.42. Un hidrocarburo que contiene 92.3% de C y 7.74% de H resultó tener una masa molar aproximada de 79. ¿Cuál es su fórmula molecular?

Resp. C_6H_6

3.43. Una aleación con bajo punto de fusión se obtiene con 10.6 lb de bismuto, 6.4 lb de plomo y 3.0 lb de estaño. *a*) ¿Cuál es la composición porcentual de la aleación? *b*) ¿Cuántos gramos de cada metal se requieren para preparar 70.0 g de la aleación? *c*) ¿Cuál peso de la aleación se puede preparar con 4.2 lb de estaño?

Resp. *a*) 53% Bi, 32% Pb, 15% Sn; *b*) 37.1g Bi, 22.4 g Pb, 10.5 g Sn; *c*) 28 lb

3.44. En la herida punzante que causó la muerte de un individuo se recogieron algunas escamas metálicas doradas. Se juntó una muestra de 0.0022 g y resultó contener 0.0019 g de cobre y el resto de zinc. Cerca de la escena del crimen se encontró un abrecartas formado por 87% de cobre y 13% de zinc. ¿Es probable que las escamas procedan del abrecartas?

Resp. El porcentaje de cobre, 86%, es cercano y parece estar dentro del error intrínseco de la medición y los cálculos, pero no puede ser concluyente.

3.45. Calcule el porcentaje de cobre en cada uno de los minerales siguientes: *a*) cuprita, Cu_2O; pirita de cobre, $CuFeS_2$; malaquita, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$. *b*) ¿Cuántos kilogramos de cuprita contienen 500 kg de cobre?

Resp. *a*) 88.82%, 34.63%, 57.48%; *b*) 563 kg

3.46. El titanio se usa por su resistencia y ligereza; algunas aleaciones pesan 50% de lo que pesa el acero, sin sacrificar resistencia. El titanio se obtiene a partir del rutilo, TiO_2, y de otros minerales. El rutilo contiene 11.48% de óxido de titanio(IV) en peso, ¿cuánto mineral debe procesarse para obtener 900 kg (poco menos de una tonelada métrica) de titanio metálico (suponiendo que es puro)?

Resp. 13 000 kg de mineral (13 toneladas métricas)

3.47. ¿Cuál es el contenido de nitrógeno (grado fertilizante, que se suele expresar en composición porcentual de nitrógeno) en el NH_4NO_3? ¿En el $(NH_4)_2SO_4$? ¿En el NH_3?

Resp. 35.0% de N, 21.2% de N, 82.3% de N

3.48. Determine la composición porcentual de *a*) cromato de plata, Ag_2CrO_4; *b*) pirofosfato de calcio, $Ca_2P_2O_7$.

Resp. *a*) 65.03% Ag, 15.67% Cr, 19.29% O; *b*) 31.54% Ca, 24.38% P, 44.08% O

3.49. Calcule el porcentaje de arsénico en un polímero que tenga la fórmula empírica C_2H_8AsB.

Resp. 63.6% de As

3.50. Un caso famoso de envenenamiento sucedió en la región naranjera de Florida (1988, falsificación de refrescos). El análisis de 5.000 g del posible veneno indicó que la composición química era 4.049 g de talio, 0.318 g de azufre y 0.639 g de oxígeno. Indique la fórmula química y el nombre del veneno.

Resp. Tl_2SO_4, sulfato de talio(I) (uso: veneno contra ratas y hormigas; se prohibió en 1975)

3.51. La dosis letal de talio puede ser de sólo 14 mg de Tl/kg de peso corporal; el talio se acumula en el organismo. *a*) ¿Qué masa (g) del compuesto de talio del problema 3.50 representaría una sola dosis letal para un hombre de 220 lb (100 kg)? *b*) Si se introdujera el compuesto en los alimentos de ese hombre a una dosis de 50 mg/día en total, en las tres comidas diarias, ¿cuánto tardaría en acumularse la dosis letal de talio, suponiendo que el metal no se excreta?

Resp. *a)* 1.73 g de Tl_2SO_4; *b*) 35 días

3.52. Determine qué compuesto contiene más arsénico: Na_3AsO_4, As_2O_3 o As_2S_3.

Resp. Los porcentajes aproximados de As son: 36% en Na_3AsO_4, 75% en As_2O_3 y 70% en As_2S_3

3.53. Las especificaciones de un material para transistores requieren un átomo de boro por 10^{10} átomos de silicio. ¿Cuál sería el contenido de boro en 1 kg de este material?

Resp. 4×10^{-11} kg de B

3.54. La forma más pura del carbono se prepara descomponiendo azúcar pura, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (por eliminación del contenido de H_2O del carbohidrato). ¿Cuál es la cantidad máxima de gramos de carbono que se puede obtener con 500 g de azúcar?

Resp. 211 g de C

www.FreeLibros.com

3.55. La fórmula empírica del plástico vinílico (un polímero del cloruro de vinilo, PVC) que se usa en tuberías para sistemas de aspersión es CH_2CHCl. *a*) ¿Cuál es el porcentaje de cloro en este plástico?, y para diferenciar, *b*) calcule el porcentaje de cloro en la sal de mesa, NaCl.

Resp. *a*) 56.7% *b*) La sal de mesa contiene 60.7% de cloro.

3.56. Se sabe que un compuesto contiene 40.002% de carbono, 8.063% de hidrógeno y 53.285% de oxígeno. El espectrómetro de masas indica que la masa molecular aproximada es de 121 u. *a*) ¿Cuál es la fórmula empírica? *b*) ¿Cuál es la fórmula molecular probable?

Resp. *a*) CH_2O; *b*) $C_4H_8O_4$, un carbohidrato, como lo es la glucosa, $C_6H_{12}O_6$.

3.57. ¿Qué peso de CuO se requiere para obtener 200 kg de cobre?

Resp. 250 kg de CuO

3.58. La sal de mesa común, NaCl, se puede electrolizar en estado fundido para obtener sodio y cloro. La electrólisis de una disolución acuosa produce hidróxido de sodio (NaOH), hidrógeno y cloro. Estos dos últimos productos pueden combinarse y formar cloruro de hidrógeno (HCl). ¿Cuántas libras de sodio metálico y de cloro líquido se pueden obtener a partir de 1 tonelada de sal? Por otra parte, ¿cuántas libras de NaOH y cuántas de cloruro de hidrógeno se pueden obtener con esa tonelada?

Resp. 787 lb de Na, 1 213 lb de Cl_2 líquido, 1 370 lb de NaOH, 1 248 lb de HCl

3.59. Calcule la cantidad de zinc que hay en una tonelada métrica de un mineral que contiene 60.0% de zincita, ZnO.

Resp. 482 kg de Zn

3.60. ¿Cuánto fósforo hay en 5.00 g del compuesto $CaCO_3 \cdot 3Ca_3(PO_4)_2$? ¿Cuánto P_2O_5?

Resp. 0.902 g de P, 2.07 g de P_2O_5

3.61. Una muestra de 10.00 g de un mineral crudo contiene 2.80 g de HgS. ¿Cuál es el porcentaje de mercurio en el mineral?

Resp. 24.1% de Hg

3.62. Un procedimiento para analizar el contenido de ácido oxálico en una disolución implica la formación del complejo insoluble $Mo_4O_3(C_2O_4)_3 \cdot 12H_2O$. *a*) ¿Cuántos gramos de este complejo se formarían por gramo de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, si 1 mol del complejo se produce a partir de la reacción con 3 moles de ácido oxálico? *b*) ¿Cuántos gramos de molibdeno contiene el complejo formado por la reacción de 1 g de ácido oxálico?

Resp. *a*) 3.38 g de complejo; *b*) 1.42 g de Mo

3.63. Un insecticida agrícola contiene 18% de arsénico. Indique esto como porcentaje de As_2O_5.

Resp. 28% de As_2O_5

3.64. En una autopsia se encontró una pequeña cantidad de un polvo blanco dentro de la boca de la víctima. El análisis indica que la masa molecular es aproximadamente 210 u y que la composición es 33.18% de sodio, 74.92% de arsénico y el resto es oxígeno. ¿Cuál es la fórmula y el nombre del compuesto?

Resp. Na_3AsO_4, arseniato de sodio

3.65. Indique el contenido de potasio en un fertilizante con 6.8% de K_2O como porcentaje de potasio.

Resp. 5.6% de potasio

3.66. Un análisis típico de un vidrio Pyrex™ resultó con 12.9% de B_2O_3, 2.2% de Al_2O_3, 3.85% de Na_2O, 0.4% de K_2O y el resto era SiO_2. ¿Cuál es la relación de átomos de silicio a átomos de boro en el vidrio?

Resp. 3.6

3.67. Un trozo de soldadura para plomería que pesaba 3.00 g se disolvió en ácido nítrico diluido y se trató con ácido sulfúrico diluido. De ese modo se precipitó el plomo como $PbSO_4$, que después de lavarlo y secarlo pesó 2.93 g. Luego la disolución se neutralizó para precipitar el ácido estánico, que se descompuso por calentamiento y formó 1.27 g de SnO_2. ¿Cuál es el análisis de la soldadura en porcentajes de plomo y porcentaje de estaño?

Resp. 66.7% de Pb, 33.3% de Sn

www.FreeLibros.com

3.68. Se pueden obtener dos fuentes de cobre en forma pura: $CuSO_4$ y $Cu(NO_3)_2$. Suponga que se puede comprar cualquiera de ellas a \$28/kg. *a*) ¿Cuál conviene más, considerándola fuente de cobre? *b*) Suponga que se deben comprar 10 000 kg (22 toneladas) de cobre, pero que se compró la otra sustancia por equivocación. ¿Cuánto dinero se gastó en vano?

Resp. *a*) $Cu(NO_3)_2$; *b*) \$88 340 en vano (¿se descontaría del sueldo de quien cometió la equivocación?)

3.69. Determine el peso de azufre necesario para fabricar 1 tonelada métrica de H_2SO_4, ácido sulfúrico.

Resp. 327 kg de S

3.70. Una muestra de cuprita impura, Cu_2O, contiene 66.6% de cobre. ¿Cuál es el porcentaje de Cu_2O puro en la muestra?

Resp. 75.0% de Cu_2O

3.71. Una muestra de crema facial que pesaba 8.41 g perdió 5.83 g de humedad al calentarla a 110°C. El residuo de la extracción con agua y posterior secado perdió 1.27 g de glicerol (glicerina) soluble en agua. El resto era aceite. Calcular la composición de la crema.

Resp. 69.3% de humedad, 15.1% de glicerol y 15.6% de aceite

3.72. Con un pegamento casero se obtuvieron los siguientes datos analíticos: una muestra de 28.5 g se diluyó con acetona y produjo un residuo de 4.6 g de aluminio en polvo. Al evaporar la acetona y el disolvente, el filtrado formó 3.2 g de nitrocelulosa plastificada, que contenía 0.8 g de plastificante soluble en benceno. Calcule la composición de ese pegamento.

Resp. 16.2% de Al, 72.6% de disolvente, 2.8% de plastificante y 8.4% de nitrocelulosa

3.73. Una muestra de carbón contiene 2.4% de agua. Al secarlo, el residuo sin humedad contiene 71.0% de carbono. Calcule el porcentaje de carbono en "base húmeda".

Resp. 69.3%

3.74. Cierto alimento para desayunos contiene 0.637% de sal (NaCl). Exprese este valor en miligramos de sodio por porción de 60.0 g

Resp. 150 mg de sodio

3.75. Un frasco de un litro contiene una mezcla de dos líquidos (A y B) de *gravedad específica* 1.4. La gravedad específica es la densidad de la muestra entre la del agua. La gravedad específica del líquido A es 0.8 y la del líquido B es 1.8. ¿Qué volumen de cada uno se agregó al frasco? Suponga que los volúmenes son aditivos y que no hay cambios de volumen al mezclar.

Resp. 400 mL de A y 600 mL de B

3.76. Cuando un mineral de sulfuro de zinc, ZnS, se tuesta, todo el azufre pasa a la atmósfera como SO_2. Si se permite que haya un máximo de 0.060 mg de SO_2 por metro cúbico de aire, *a*) ¿cuántos metros cúbicos de aire se necesitarán para descargar con seguridad el gas formado por el tostado de 1.00 tonelada métrica de sulfuro de zinc? y *b*) ¿cuánta superficie cubriría ese volumen de aire si tuviera 1.00 km de altura?

Resp. *a*) 1.10×10^{10} m^3; *b*) 1.10×10^7 m^2 (¡alrededor de 4.2 millas cuadradas o bien 11 km cuadrados!)

3.77. Un mineral de taconita contenía 35.0% de Fe_3O_4 y el resto de impurezas con silicio. ¿Cuántas toneladas del mineral deben procesarse para obtener una tonelada de hierro metálico *a*) si la recuperación es 100% y *b*) si sólo es 75%?

Resp. *a*) 3.94 toneladas; *b*) 5.25 toneladas

3.78. Una formulación frecuente para una emulsión catiónica para asfalto contiene 0.5% de emulsificante de amina de sebo y 70% de asfalto; el resto es agua y productos solubles en agua. ¿Cuánto asfalto se puede emulsificar por libra de emulsificante?

Resp. 140 lb

3.79. El hexafluoruro de uranio, UF_6, se usa en el proceso de difusión gaseosa en la separación de isótopos de uranio, ya que no todos los isótopos de uranio pueden participar en la reacción en cadena, requisito para su empleo en reactores y armas nucleares. ¿Cuántos kilogramos de uranio elemental se pueden convertir en UF_6 por kilogramo de flúor combinado?

Resp. 2.09 kg

www.FreeLibros.com

MASAS MOLARES

3.80. Uno de los primeros métodos para determinar la masa molar de proteínas se basaba en el análisis químico. Una preparación de hemoglobina obtenida de glóbulos rojos separados de la sangre por centrifugado contenía 0.335% de hierro. *a*) Si la molécula de hemoglobina contiene 1 átomo de hierro, ¿cuál es su masa molar? *b*) Si contiene 4 átomos de hierro, ¿cuál es su masa molar?

Resp. *a*) 16 700 u; *b*) 66 700 u

3.81. Una sustancia polimérica, el tetrafluoroetileno, puede representarse con la fórmula $(C_2F_4)_n$, siendo n un número grande. El material se preparó polimerizando C_2F_4 en presencia de un catalizador con azufre que actúa como núcleo sobre el cual crece el polímero. Se encontró que el producto final contenía 0.012% de S. ¿Cuál es el valor de n, si cada molécula de polímero contiene *a*) 1 átomo de azufre; *b*) 2 átomos de azufre? En ambos casos se debe suponer que el catalizador aporta una cantidad despreciable a la masa total del polímero.

Resp. *a*) 2 700, *b*) 5 300

3.82. Una enzima peroxidasa aislada de los eritrocitos humanos contenía 0.29% de selenio. ¿Cuál es la masa molecular mínima de la enzima?

Resp. 27 000 u

3.83. La nitroglicerina es un explosivo y también se usa para producir otros explosivos como la dinamita. La nitroglicerina contiene 18.5% de nitrógeno. Calcule la masa molecular de la nitroglicerina si cada molécula tiene tres átomos de nitrógeno.

Resp. 227.1 u

3.84. Una muestra de poliestireno, preparada calentando estireno con peróxido de tribromobenzoílo en ausencia de aire, tiene la fórmula $Br_3C_6H_3(C_8H_8)_n$. El número n varía de acuerdo con las condiciones de la preparación. Una muestra de poliestireno preparada de esa forma contenía 10.46% de bromo. ¿Cuál es el valor de n?

Resp. 19

FÓRMULA A PARTIR DE MASA MOLECULAR CON NÚCLIDOS ESPECÍFICOS

En todos los problemas que siguen, la masa molecular nuclídica que se menciona es la de la especie que contiene el núclido más abundante de cada uno de sus elementos.

3.85. De la semilla de una planta se extrajo y se purificó un alcaloide. Se sabe que la molécula contiene 1 átomo de nitrógeno, no más de 4 átomos de oxígeno y ningún otro elemento además de carbono e hidrógeno. La masa molecular nuclídica determinada por espectrometría de masas fue 297.138. *a*) ¿Cuántas fórmulas moleculares concuerdan con el número de masa 297, y con los demás datos, excepto el peso molecular preciso? *b*) ¿Cuál es la fórmula molecular probable?

Resp. *a*) 17; *b*) $C_{18}O_3NH_{19}$

3.86. Un éster orgánico (una sal orgánica) se descompuso en el interior de un espectrómetro de masas. Un producto iónico de la descomposición tuvo una masa molecular nuclídica de 117.090. ¿Cuál es la fórmula molecular de ese producto, si se sabe de antemano que los únicos elementos constituyentes son C, O, H y que la molécula no contiene más de 4 átomos de oxígeno?

Resp. $C_6O_2H_{13}$

3.87. Un compuesto intermedio en la síntesis de un alcaloide tuvo una masa molecular nuclídica de 205.147, determinada con espectrómetro de masas. Se sabe que el compuesto no contiene más de 1 átomo de nitrógeno y no más de 2 átomos de oxígeno por molécula. *a*) ¿Cuál es la fórmula molecular más probable del compuesto? *b*) ¿Cuál debe ser la precisión de la medición para excluir la siguiente fórmula más probable?

Resp. *a*) $C_{13}ONH_{19}$ (masa molecular nuclídica = 205.147). *b*) La siguiente masa molecular más parecida es 205.159, para el $C_{14}OH_{21}$. El intervalo de incertidumbre en el valor experimental no debe ser mayor que la mitad de la diferencia entre 205.147 y 205.159, es decir, debe ser menor que 0.006, aproximadamente 1 parte en 35 000.

www.FreeLibros.com

CÁLCULOS A PARTIR DE ECUACIONES QUÍMICAS

4

INTRODUCCIÓN

Una habilidad ***importante*** que se debe dominar es la capacidad de escribir y balancear ecuaciones químicas. La esencia de la química se basa en las ecuaciones balanceadas, lo que hace imposible estudiarla sin tener esta destreza. Balancear una ecuación es mucho más fácil que poseer la destreza necesaria para balancear la chequera familiar, pero las habilidades requeridas son las mismas. No es posible generar dinero ni ignorarlo cuando se balancea una chequera. La versión química de esa chequera es la ley de la conservación de la materia: *la materia no puede crearse ni destruirse por métodos químicos ordinarios*. Al igual que se requiere que un banco asiente el registro del movimiento del dinero, sin ganarlo ni perderlo, el químico debe tener en cuenta toda la materia originalmente presente, los reactivos, y a dónde va esa materia, los productos, sin ganarla ni perderla. Las acciones del químico producen una *ecuación balanceada*, con coeficientes que especifican la cantidad de moléculas (o unidades fórmula) de cada especie afectada. El *coeficiente* es el número frente a los participantes en una reacción química, que indica cuánta sustancia hay presente. La ecuación balanceada que resulta es una expresión de la masa total de los reactivos, igualada a la masa total de los productos.

RELACIONES MOLECULARES A PARTIR DE ECUACIONES

El *número relativo de moléculas reaccionantes y resultantes* se indica con los coeficientes asociados a las moléculas. Por ejemplo, la combustión de amoniaco con oxígeno se describe con la ecuación química balanceada

$$\underset{\text{(4 moléculas)}}{4NH_3} + \underset{\text{(3 moléculas)}}{3O_2} \rightarrow \underset{\text{(2 moléculas)}}{2N_2} + \underset{\text{(6 moléculas)}}{6H_2O}$$

que se puede leer como sigue: *cuatro moléculas de amoniaco reaccionan con tres moléculas de oxígeno para formar/producir/obtener dos moléculas de nitrógeno y seis moléculas de agua*. Imagine que una ecuación es una receta, los coeficientes indican cuánto de los ingredientes (los reactivos) se necesitan y la cantidad de los productos que se obtienen. Además, la flecha (signo de formar, producir) indica que la reacción puede completarse (toda hacia la derecha) si la cantidad de reactivos se apega a la relación 4:3 de moléculas que se indica. Por cierto, la relación señalada entre moléculas, en esta descripción, podría haberse indicado con la misma facilidad en moles, ¿no es así?

Algunas reacciones entre sustancias químicas se producen casi instantáneamente al mezclarlas; otras se completan después de pasar el tiempo suficiente y algunas más sólo llegan hasta una terminación parcial, aun después de haber transcurrido mucho tiempo. La única forma de determinar la naturaleza de la reacción es efectuarla *empíricamente* (en el laboratorio). Aun sin llevarla a cabo, se puede interpretar la ecuación balanceada diciendo que si una gran cantidad de moléculas de amoniaco y oxígeno se mezclan, se formará cierta cantidad de moléculas de nitrógeno y agua. En determinado momento no es necesario que se consuman todo el NH_3 o el O_2, pero toda reacción que realmente se efectúe se llevará a cabo en la relación molecular (o molar) indicada por la ecuación.

www.FreeLibros.com

En la reacción *balanceada* anterior, los átomos de las siete moléculas indicadas en el lado izquierdo se reorganizan para formar las ocho moléculas indicadas en el lado derecho. No hay regla algebraica que determine esas cantidades de moléculas, pero *el número de **átomos** en cada lado de la ecuación debe ser igual para cada elemento*, porque la reacción obedece la ley de la conservación de la materia, como se indicó antes. La cantidad de átomos de cada elemento que hay en una sustancia determinada se calcula multiplicando el subíndice de ese elemento en la fórmula, por el coeficiente de la fórmula. La suma de átomos específicos en la ecuación indica que hay 4 átomos de nitrógeno tanto en el lado izquierdo como en el derecho ($4NH_3 \rightarrow 2N_2$), 12 átomos de hidrógeno en ambos lados ($4NH_3 \rightarrow 6H_2O$) y, de igual modo, 6 átomos de oxígeno ($3O_2 \rightarrow 6H_2O$).

RELACIONES DE MASA A PARTIR DE ECUACIONES

Como un mol de cualquier sustancia es una cantidad específica de moléculas (1 mol de objetos = 6.02×10^{23} objetos, de acuerdo con el capítulo 2), *los números relativos de moles que participan en una reacción son los mismos que los números relativos de moléculas.* Debido a la relación de moléculas y moles, la ecuación anterior se puede interpretar en términos de las masas calculadas directamente con la tabla periódica (H = 1, O = 16, N = 24, todas en g/mol).

$$\underset{4\text{ moles} = 68\text{ g}}{4NH_3} + \underset{3\text{ moles} = 96\text{ g}}{3O_2} \rightarrow \underset{2\text{ moles} = 56\text{ g}}{2N_2} + \underset{6\text{ moles} = 108\text{ g}}{6H_2O}$$

La ecuación indica que 4 moles de NH_3 (4 mol $\times$ 17 g/mol) reaccionan con 3 moles de O_2 (3 mol $\times$ 32 g/mol) para formar 2 moles de N_2 (2 mol $\times$ 28 g/mol) y 6 moles de H_2O (6 mol $\times$ 18 g/mol). En forma más general, la ecuación muestra que la relación de masas es 68:96:56:108 (o 17:24:14:27 eliminando el factor común). La relación de masas es la misma, independientemente de la unidad de masa que se use (g, kg, lb, ton, etcétera).

La ecuación mostrada es un ejemplo de lo que sucede en todos los casos: la ley de la conservación de la masa requiere que la suma de las masas de los reactivos (68 + 96 = 164 unidades) sea igual a la suma de las masas de los productos resultantes (56 + 108 = 164 unidades).

La importancia de las relaciones de masa al manejar ecuaciones químicas se puede resumir de la siguiente manera:

1. Las relaciones de masa son tan exactas como la ley de la conservación de la masa (materia).

2. Las relaciones de masa no requieren que se consideren las condiciones variables; por ejemplo, si el H_2O está en forma líquida o es vapor de agua.

3. Las relaciones de masa no precisan el conocimiento de las fórmulas moleculares reales. En el ejemplo anterior, las masas o los números de átomos no cambiarían si se supusiera que el oxígeno fuera ozono ($2O_3$ en lugar de $3O_2$). En ambos casos, la ecuación se balancearía con 6 átomos de oxígeno a cada lado. De igual modo, si se polimerizaran las moléculas de agua, la relación de masas sería la misma, sea que la ecuación contuviera $6H_2O$, $3H_4O_2$ o $2H_6O_3$. Este principio es muy importante en los casos en los que no se conocen las fórmulas moleculares verdaderas. Las relaciones de masa son válidas para las muchas ecuaciones donde intervienen moléculas que se puedan disociar (S_8, P_4, H_6F_6, N_2O_4, I_2, y muchas otras) o las que se asocian para formar polímeros complejos, como los numerosos derivados de importancia industrial del formaldehído, almidón, celulosa, nailon, hules sintéticos, siliconas, etc., independientemente de que se usen fórmulas empíricas o moleculares.

REACTIVO LIMITANTE

Cuando se indica la masa de uno de los reactivos, por lo general se supone que los otros reactivos se encuentran en cantidad suficiente para reaccionar, o que están en exceso. ¿Qué sucede si se indican las cantidades de más de un reactivo? Se tiene, entonces, la necesidad de determinar si hay escasez de uno o más reactivos, porque la reacción se detiene cuando se ha agotado ese reactivo. El reactivo en menor cantidad se llama *reactivo limitante*, y tomándolo como base se realizan los cálculos que muestran la cantidad esperada de productos. Todos los reactivos que no representan el reactivo limitante son *reactivos en exceso.* Vea los problemas 4.7 y 4.8, con ejemplos de reactivos limitantes.

www.FreeLibros.com

TIPOS DE REACCIONES QUÍMICAS

La destreza en el balanceo de ecuaciones aumentará con mucha rapidez con la práctica, especialmente cuando se aprende a reconocer los diversos tipos de reacciones químicas. Una vez reconocidos los tipos de reacciones químicas, se podrán anticipar los productos, si sólo se indican los reactivos. A continuación se presentan algunos ejemplos de los tipos más predecibles de reacciones.

1. *Reacciones de combustión*. El oxígeno en exceso (usualmente del aire) se combina con compuestos orgánicos formados por carbono, hidrógeno, oxígeno y posiblemente otros elementos. Por la presencia del carbono y normalmente el hidrógeno, se espera que los productos sean dióxido de carbono y agua, como en la combustión del nonano (C_9H_{20}):

$$C_9H_{20} + 14O_2 \rightarrow 9CO_2 + 10H_2O$$

2. *Reacciones de sustitución (desplazamiento)*. Un elemento más activo puede reemplazar a uno menos activo en un compuesto.

$$2Na + ZnI_2 \rightarrow 2NaI + Zn$$
$$CaI_2 + F_2 \rightarrow CaF_2 + I_2$$

3. *Reacciones de doble desplazamiento (metátesis*). Estas reacciones por lo general se llevan a cabo en disolución, cuando los reactivos producen una disolución iónica con un intercambio de iones, si una combinación produce un compuesto que precipita en forma de una sal insoluble.

$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow NaNO_3 + AgCl \text{ (sal insoluble)}$$
$$Ba(NO_3)_2 + K_2SO_4 \rightarrow 2KNO_3 + BaSO_4 \text{ (sal insoluble)}$$

4. *Reacciones ácido-metal*. Un ácido, como HCl, HF o H_2CO_3, y un metal más activo químicamente que el hidrógeno del ácido pueden reaccionar para formar una sal e hidrógeno gaseoso.

$$2HCl + 2Na \rightarrow 2NaCl + H_2$$
$$2HNO_3 + Mg \rightarrow Mg(NO_3)_2 + H_2$$

5. *Reacciones ácido-base (neutralización).* Un ácido, que aporta iones H^+ (H_3O^+), y una base, que aporta iones OH^-, sufren metátesis para formar agua (HOH o H_2O) y una sal. ¿No es esto un caso especial de una reacción de doble desplazamiento?

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + HOH$$
$$2HNO_3 + Mg(OH)_2 \rightarrow Mg(NO_3)_2 + 2HOH$$

   Con referencia al empleo de HOH: puede ser un problema el balanceo del agua en estas reacciones, porque el hidrógeno del agua proviene de diferentes fuentes (los iones hidrógeno y los hidróxido). Al balancear el ion hidrógeno (ion hidronio) con el hidrógeno del agua, y el ion hidróxido en el lado izquierdo contra el hidróxido en el lado derecho, se simplifica el proceso de balanceo. Realice la prueba de balancear la reacción de ácido nítrico e hidróxido de magnesio usando H_2O en el lado derecho para aclarar este problema.

6. *Reacciones de combinación*. Los elementos o los compuestos se combinan y forman un producto.

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$
$$P_4 + 6Cl_2 \rightarrow 4PCl_3 \quad \text{o bien} \quad P_4 + 10Cl_2 \rightarrow 4PCl_5$$

   La reacción entre P_4 y Cl_2 depende de la relación de los reactivos, la temperatura y la presión.

www.FreeLibros.com

7. *Reacciones de descomposición*. Un solo reactivo se transforma, mediante calor o electricidad, formando dos productos.

$$2H_2O \xrightarrow{\text{electricidad}} 2H_2 + O_2$$

$$2HgO \xrightarrow{\text{calor}} 2Hg + O_2 \qquad \text{o bien} \quad 4HgO \xrightarrow{\text{calor}} 2Hg_2O + O_2$$

La reacción en la que interviene el HgO depende de la temperatura y la presión del oxígeno.

PROBLEMAS RESUELTOS

4.1. Balancee las siguientes ecuaciones:

a) $Li + ZnCl_2 \rightarrow Zn + LiCl$

b) $FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$

c) $C_7H_6O_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

a) No hay reglas fijas para balancear ecuaciones. Con frecuencia se usa un método de inspección (intentar un coeficiente y cambiarlo si es incorrecto). El término *inspección* (o *prueba y error*) no quiere decir que no haya orden ni lógica. Si se selecciona un plan de acción y se sigue en forma consistente, el balanceo de las ecuaciones se vuelve directo, si no es que fácil. Un punto de partida lógico consiste en examinar el lado izquierdo de la ecuación y seleccionar un elemento que se pueda balancear en el lado derecho.

$$Li + ZnCl_2 \rightarrow Zn + LiCl$$

Se comienza con el elemento de la extrema izquierda, el litio. Como hay un átomo en el lado izquierdo y también en el derecho, se puede considerar que el litio está balanceado; sin embargo, podría cambiar. El siguiente elemento es el zinc, con un átomo en el lado izquierdo y también en el derecho. Sin embargo, el cloro no está balanceado, porque en el lado izquierdo hay dos átomos, pero sólo hay uno en el lado derecho. Si se multiplica por dos el cloro en el lado derecho, el cloro quedará balanceado.

$$Li + ZnCl_2 \rightarrow Zn + \mathbf{2}LiCl$$

Ahora aparece un error que se reconocerá al repetir el procedimiento de balanceo. Hay un átomo de litio en el lado izquierdo, pero hay dos en el lado derecho. Si se multiplica por dos el litio en el lado izquierdo quedará balanceado.

$$\mathbf{2}Li + ZnCl_2 \rightarrow Zn + 2LiCl$$

Prosiga con el método de izquierda a derecha que usó antes, observe que el zinc y el cloro están balanceados; por consiguiente, la ecuación está balanceada. No sobra hacer el proceso de verificación una vez más, sólo para confirmar.

Una idea comúnmente equivocada es que "se escribe un 2 frente al LiCl" en el primer paso y "se escribe un 2 frente al Li" en el segundo paso. Eso es incorrecto; se multiplica por el coeficiente en cada caso, y no sólo se escribe allí. Eso puede sonar exagerado, pero es importante, porque el proceso de balanceo puede resultar confuso con las reacciones químicas más complicadas. Es indispensable comprender el proceso y no sólo hacer los cambios.

b) Esta ecuación es un poco más complicada, porque el oxígeno aparece en un lugar en el lado izquierdo y en dos lugares en el lado derecho. Aun así puede usar la técnica anterior, comenzando con el elemento de la extrema izquierda.

Hay un átomo de hierro en el lado izquierdo, pero hay dos en el lado derecho. Se multiplica por dos el hierro de la izquierda.

$$\mathbf{2}FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

El siguiente elemento es azufre, con 4 átomos en el lado izquierdo y sólo 1 en el lado derecho. Si se multiplica por 4 el SO_2, se habrá balanceado el azufre. Observe que se cuentan 4 átomos de azufre en el lado izquierdo porque hay dos moléculas de FeS_2 que suministran $2 \times 2 = 4$ átomos de azufre en el lado izquierdo de la ecuación.

www.FreeLibros.com

$$2FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + \mathbf{4}SO_2$$

El último elemento en balancearse es el oxígeno. Éste se puede multiplicar en el lado izquierdo por un coeficiente, porque se ha establecido la cantidad de oxígeno en el lado derecho balanceando el hierro y el azufre. Hay once ($4 \times 2 + 3 = 11$) átomos de oxígeno en el lado derecho. Al multiplicar el oxígeno en el lado izquierdo por $5\frac{1}{2}$ quedará balanceado el oxígeno.

$$2FeS_2 + \mathbf{5}\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4SO_2$$

Una comprobación final de los elementos indica que ahora quedó balanceada la ecuación. Hay un problema potencial con esta ecuación, tal como está balanceada. Con frecuencia se balancean las ecuaciones sin usar números fraccionarios. Se puede eliminar la fracción $\left(\frac{1}{2}\right)$ multiplicando por 2 a los participantes en la reacción.

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

La ecuación sigue balanceada porque conservó la relación de los participantes en la reacción, dado que todos ellos se multiplicaron por el mismo número, 2.

c) El carbono es el elemento de la extrema izquierda en la ecuación.

$$C_7H_6O_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Se multiplica por 7 el carbono en el dióxido de carbono. Como no se puede cambiar la relación dentro del compuesto, se multiplica toda la molécula, CO_2, por 7.

$$C_7H_6O_2 + O_2 \rightarrow \mathbf{7}CO_2 + H_2O$$

El siguiente elemento es el hidrógeno. Al multiplicar el agua por 3 se obtienen los 6 átomos de hidrógeno que se necesitan para balancear la ecuación hasta este punto.

$$C_7H_6O_2 + O_2 \rightarrow 7CO_2 + \mathbf{3}H_2O$$

Hay 2 átomos de oxígeno en el lado izquierdo, en el $C_7H_6O_2$, pero la cantidad de oxígeno en el O_2 justo a la izquierda de la flecha no está fija, porque la molécula se puede multiplicar por el número que sea necesario. En el lado derecho de la ecuación hay 17 átomos de oxígeno ($7 \times 2 + 3 = 17$). Si en el lado izquierdo se restan de 17 los 2 oxígenos en el $C_7H_6O_2$, se deben tomar en cuenta 15 átomos más de oxígeno en el lado izquierdo para balancearlos con el lado derecho de la ecuación. Si se multiplica el O_2 por $7\frac{1}{2}$ se habrá balanceado.

$$C_7H_6O_2 + \mathbf{7}\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}O_2 \rightarrow 7CO_2 + 3H_2O$$

Y si se multiplican por 2 los coeficientes de la ecuación, ésta habrá quedado balanceada con números enteros, que es lo tradicional.

$$2C_7H_6O_2 + 15O_2 \rightarrow 14CO_2 + 6H_2O$$

4.2. Complete y balancee las ecuaciones siguientes que se efectúan en *disolución acuosa* (el agua es el disolvente). [*Nota:* El fosfato de bario, $Ba_3(PO_4)_2$ es muy insoluble; el estaño es un metal más activo que la plata.]

a) $Ba(NO_3)_2 + Na_3PO_4 \rightarrow$ *b*) $Sn + AgNO_3 \rightarrow$ *c*) $HC_2H_3O_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow$

a) Para escribir los productos de la reacción es necesario reconocer una reacción de metátesis (doble desplazamiento). Esta reacción avanza hacia la derecha debido a que el fosfato de bario es insoluble y las sales de sodio son solubles en agua. La precipitación del fosfato de bario lo elimina del ambiente de la reacción.

www.FreeLibros.com

$$Ba(NO_3)_2 + Na_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + NaNO_3$$

Una vez establecidos los productos y comenzados a revisar los átomos en el lado izquierdo de la ecuación, se observa que el bario no está balanceado. Si se triplica el nitrato de bario en el lado izquierdo, este asunto quedará arreglado.

$$\mathbf{3}Ba(NO_3)_2 + Na_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + NaNO_3$$

Observe que el nitrógeno del nitrato, NO_3^-, no aparece dos veces en cada lado de la ecuación. Eso quiere decir que el ion nitrato no se separa y que se puede balancear el nitrógeno balanceando el nitrato. Ese balanceo requiere multiplicar por seis el nitrato en el nitrato de sodio.

$$3Ba(NO_3)_2 + Na_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + \mathbf{6}NaNO_3$$

El siguiente elemento a balancear es el sodio. Hay 3 átomos en el lado izquierdo y 6 en el derecho. Si se multiplica por 2 el sodio del lado izquierdo ($2 \times 1Na_3PO_4$), quedará balanceado el sodio.

$$Ba(NO_3)_2 + \mathbf{2}Na_3PO_4 \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + 6NaNO_3$$

Por último, al examinar el ion fosfato, PO_4^{3-}, se concluye que ya está balanceado.

Es recomendable revisar la ecuación una segunda vez para asegurarse del balanceo, y cuando esto se hace para la reacción, se encuentra que está balanceada.

b) Tras considerarse que el estaño es un elemento más activo que la plata, cabe esperar que el estaño reemplace la plata en el nitrato de plata en una sola reacción de reemplazo.

$$Sn + AgNO_3 \rightarrow Sn(NO_3)_2 + Ag$$

Al comenzar por la izquierda, se observa que el estaño ya está balanceado, y después se ve que la plata también. Sin embargo, el ion nitrato no está balanceado. Se multiplica por dos el nitrato de plata en el lado izquierdo.

$$Sn + \mathbf{2}AgNO_3 \rightarrow Sn(NO_3)_2 + Ag$$

Se vuelve a verificar el trabajo y se observa que aunque el estaño está balanceado, la plata no lo está. Ahora hay 2 átomos de plata en el lado izquierdo y sólo 1 en el lado derecho. Si se multiplica por dos la plata del lado derecho, quedará balanceada.

$$Sn + 2AgNO_3 \rightarrow Sn(NO_3)_2 + \mathbf{2}Ag$$

Otra verificación de la ecuación indica que el estaño está balanceado con 1 átomo en cada lado; la plata con 2 en cada lado, y el nitrato también, con 2 en cada lado. La ecuación está balanceada.

Fue necesario procesar la ecuación tres veces para balancearla y verificarla. Un síntoma de que podría haber algún problema en el balanceo al aplicar el sistema de inspección es tener que cambiar los números cuando se recorre el procedimiento de balanceo y verificación la tercera vez. Si eso sucede, hay que asegurarse de que todos los compuestos estén escritos en forma correcta, porque hay formas de escribir las fórmulas erróneamente que harán imposible el balanceo de la ecuación. Por desgracia, algunas ecuaciones se pueden balancear con fórmulas escritas erróneamente.

c) Al reconocer que $HC_2H_3O_2 + Ba(OH)_2$ es una reacción ácido-base, se pueden deducir los productos, si se recuerda que en las reacciones ácido-base se produce agua y que los iones restantes forman una sal. Las reacciones ácido-base avanzan porque el agua no se ioniza, y eso impulsa las reacciones hacia la derecha.

$$HC_2H_3O_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(C_2H_3O_2)_2 + HOH$$

Primero se observa que el agua se ha escrito como HOH, y no como H_2O, porque un hidrógeno proviene del ácido acético y otro del hidróxido de bario, como parte del ion hidróxido, OH^-. Otro factor a resaltar es que el ácido acético se puede escribir como CH_3COOH; sin embargo, se opta por escribirlo en la misma forma que los demás

www.FreeLibros.com

ácidos (ácidos inorgánicos) coincidan con el hidrógeno que confiere el carácter ácido en el lado izquierdo (HCl, HNO_3, H_2SO_4, etc.). La última observación por hacer es que el hidrógeno en el lado izquierdo en el $HC_2H_3O_2$, queda balanceado con el hidrógeno en el lado izquierdo en el ***H***OH; de igual modo, el OH en el $Ba(OH)_2$ es la única fuente de hidrógeno y oxígeno que se balancea con el OH en el H***OH***.

Comenzando con el hidrógeno del ácido, se observa que está balanceado con el hidrógeno del agua. Sin embargo, el ion acetato, $C_2H_3O_2^-$, en el lado izquierdo, no está balanceado con el ion acetato del lado derecho. Al multiplicar por dos el acetato del lado izquierdo queda balanceado ese ion.

$$2HC_2H_3O_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(C_2H_3O_2)_2 + HOH$$

Después, el bario está balanceado, pero el OH no. Al multiplicar por dos el agua se balancea el hidróxido.

$$2HC_2H_3O_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba(C_2H_3O_2)_2 + 2HOH$$

Con una verificación del balanceo se comprueba que la ecuación está balanceada.

4.3. La sosa cáustica, NaOH, suele prepararse industrialmente con la reacción de carbonato de sodio, Na_2CO_3, con cal apagada, $Ca(OH)_2$. ¿Cuántos gramos de NaOH se pueden obtener al hacer reaccionar 1 kg de Na_2CO_3 con $Ca(OH)_2$?

Es aconsejable escribir la ecuación que describa el proceso. En esencia, la ecuación es un conjunto de instrucciones que muestran cómo realizar un proceso. Además, la ecuación indica cuánto usar de cada uno de los reactivos y cuánto de los productos se espera obtener. Esos factores están determinados por los coeficientes y se pueden considerar en moles de sustancias. Si se tienen moles de sustancias, con facilidad se pueden convertir en gramos de sustancias, usando las masas atómicas de los átomos que intervienen; esas masas aparecen en la tabla periódica de los elementos. La ecuación para la presente reacción es:

$$\underset{\substack{1\text{ mol } Na_2CO_3\\ 1\text{ mol} = 106.0\text{ g}}}{Na_2CO_3} + Ca(OH)_2 \rightarrow \underset{\substack{\text{produce } 1\text{ mol NaOH}\\ 2\text{ mol} = 2(40.0) = 80.0\text{ g}}}{2NaOH} + CaCO_3$$

En este caso, sólo interesan Na_2CO_3 y NaOH, no hay que ocuparse de $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$, por la forma en que está planteado el problema. Sin embargo, no se hubiera podido llegar a la relación molar 1:2 ni a la relación de masas 106.0/80.0 sin haber balanceado la ecuación. Dependiendo de cómo se maneje el problema, una o ambas relaciones son fundamentales para llegar al resultado correcto.

Método molar: Al igual que en el capítulo 2, se usará el símbolo n(X) para indicar la cantidad de moles de sustancia cuya fórmula es X, y m(X) representará la masa de la sustancia X. La base serán 1 000 g de Na_2CO_3.

$$n(Na_2CO_3) = \frac{1\,000\text{ g}}{106.0\text{ g/mol}} = 9.434\text{ mol de } Na_2CO_3$$

A partir de los coeficientes de la ecuación balanceada se observa que $n(NaOH) = 2m(Na_2CO_3)$ = 2(9.434) = 18.87 mol de NaOH.

$$m(NaOH) = (18.87\text{ mol NaOH})(40.0\text{ g NaOH/mol NaOH}) = 755\text{ g de NaOH}$$

Método de las proporciones: En este método se aplica directamente la información determinada por la ecuación balanceada. La información se presenta en una forma lógica, que prácticamente resuelve el problema. El truco consiste en escribir la información indicada por la ecuación balanceada (Info. Ec.) sobre la ecuación, así como la información que menciona el problema (Info. Prob.) abajo de la ecuación. La información se escribe arriba y abajo del participante identificado en la ecuación por el problema y no se toman en cuenta los participantes que no se requieren para resolver el problema. Se coloca un símbolo que represente el valor de la incógnita que se necesite en Info. Prob. (Para recordar que la respuesta se debe expresar en unidades de peso, *W* por su inicial en inglés, en gramos.)

$$\begin{array}{lccccc} \text{Info. Ec.} & 1\text{ mol} & & & 2\text{ mol} & \\ & Na_2CO_3 & + Ca(OH)_2 & \rightarrow & 2NaOH & + CaCO_3 \\ \text{Info. prob.} & 1\text{ kg} & & & W & \end{array}$$

www.FreeLibros.com

A continuación se observa que las unidades son diferentes y que, independientemente de lo que haya que hacer, deben ser iguales: mol y kg deben transformarse en moles o kilogramos. El resultado debe presentarse en gramos, por lo que se puede hacer la conversión de kilogramos que indica el problema (1 kg = 1 000 g).

$$\begin{array}{lccc} \text{Info. Ec .} & 1\,\text{mol} \times 106.0\,\text{g/mol} = 106.0\,\text{g} & & 2\,\text{mol} \times 40.0\,\text{g/mol} = 80.0\,\text{g} \\ & \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 & \rightarrow & 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3 \\ \text{Info. Prob.} & 1\,000\,\text{g} & & W \end{array}$$

De esta manera se puede establecer una relación y una proporción (igualdad de dos fracciones), y despejar W.

$$\frac{106.0\,\text{g Na}_2\text{CO}_3}{1\,000\,\text{g Na}_2\text{CO}_3} = \frac{80.0\,\text{g NaOH}}{W}$$

Se despeja W y se obtiene el peso de NaOH producido.

$$W = \frac{1\,000\,\text{g Na}_2\text{CO}_3 \times 80.0\,\text{g NaOH}}{106.0\,\text{g Na}_2\text{CO}_3} = 755\,\text{g NaOH}$$

Si se hubiera observado que los g de Na_2CO_3 se simplifican en la ecuación anterior, se podría haber hecho antes para ahorrar un poco de escritura. De cualquier modo, es importante resaltar que la solución indica que las unidades del resultado deben ser gramos de NaOH, justo lo que se pide en el problema.

4.4. La ecuación para la obtención de fósforo en un horno eléctrico es:

$$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{SiO}_2 + 10\text{C} \rightarrow 6\text{CaSiO}_3 + 10\text{CO} + \text{P}_4$$

Determine:

a) la cantidad de moles de fósforo que se forma por cada mol de $Ca_3(PO_4)_2$;

b) la cantidad de gramos de fósforo que se forma por cada mol de $Ca_3(PO_4)_2$;

c) la cantidad de gramos de fósforo que se forma por cada gramo de $Ca_3(PO_4)_2$;

d) la cantidad de libras de fósforo que se forma por cada libra de $Ca_3(PO_4)_2$;

e) la cantidad de toneladas de fósforo que se forma por cada tonelada de $Ca_3(PO_4)_2$;

f) la cantidad de moles de SiO_2 y de C necesarios por cada mol de $Ca_3(PO_4)_2$.

a) A partir de la ecuación, se observa que se obtiene 1 mol de P_4 por cada 2 moles de $Ca_3(PO_4)_2$, o bien $\frac{1}{2}$ mol de P_4 por mol de $Ca_3(PO_4)_2$.

b) La masa molar de P_4 es 124. Entonces $\frac{1}{2}$ mol de $P_4 = \frac{1}{2} \times 124 = 62$ g de P_4.

c) Un mol de $Ca_3(PO_4)_2$ (319 g/mol) produce $\frac{1}{2}$ mol de P_4 (62 g). 1 g de $Ca_3(PO_4)_2$ produce 62/310 = 0.20 g de P_4.

d) 0.20 lb; las cantidades relativas son iguales que en *c*), independientemente de las unidades.

e) 0.20 ton (como en el punto anterior).

f) De acuerdo con los coeficientes de la ecuación balanceada, 1 mol de $Ca_3(PO_4)_2$ requiere 3 moles de SiO_2 y 5 moles de C.

4.5. Alguna vez se preparó ácido clorhídrico en escala industrial calentando NaCl con H_2SO_4 concentrado. ¿Cuánto ácido sulfúrico, con 90.0% de H_2SO_4 en peso, se necesita para producir 1 000 kg de ácido clorhídrico concentrado, con 42.0% de HCl en peso?

1. La cantidad de HCl puro en 1 000 kg de ácido al 42.0% es 0.420 × 1 000 kg = 420 kg.
2. Se necesita la ecuación balanceada y las masas moleculares para calcular el resultado.

$$2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$$

www.FreeLibros.com

La relación, de acuerdo con la ecuación balanceada, indica que se requiere 1 mol de H_2SO_4 ($1 \times 98.1 = 98.1$ g) para producir 2 moles de HCl ($2 \times 36.46 = 72.92$ g). Por consiguiente,

$$\begin{aligned}
7292\text{ g de HCl} \quad &\text{requieren} \quad 98.1\text{ g } H_2SO_4 \\
1\text{ g de HCl} \quad &\text{requiere} \quad \frac{98.1}{72.92}\text{ g } H_2SO_4 \\
1\text{ kg de HCl} \quad &\text{requiere} \quad \frac{98.1}{72.92}\text{ kg } H_2SO_4 \\
420\text{ kg de HCl} \quad &\text{requieren} \quad (420)\left(\frac{98.1}{72.92}\text{ kg}\right) = 565\text{ kg } H_2SO_4
\end{aligned}$$

3. Por último, se determina la cantidad de disolución de ácido sulfúrico con 90.0% de H_2SO_4 que contenga 565 kg de H_2SO_4 puro. Se sabe que 1 kg de disolución de H_2SO_4 al 90.0% contiene 0.900 kg de H_2SO_4 puro. Entonces

$$565\text{ kg de } H_2SO_4 \times \frac{1\text{ kg de disolución}}{0.900\text{ kg } H_2SO_4} = 628\text{ kg de disolución}$$

Método del factor unitario: Este método tiene la ventaja de permitir escribir la solución en un solo paso. Otra ventaja es que ya se tienen los cálculos listos para ser tecleados en la calculadora. Al leer esta presentación de izquierda a derecha, se tachan las unidades que se simplifican y se observa que las unidades de la respuesta son las que debe tener el resultado final.

$$\begin{aligned}
\text{Cantidad de 90.0\% } H_2SO_4 = (1\,000\text{ kg 42.0\% HCl})&\left(\frac{42.0\text{ kg HCl}}{100\text{ kg HCl al 42\%}}\right)\left(\frac{1\,000\text{ g}}{1\text{ kg}}\right)\left(\frac{1\text{ mol HCl}}{36.46\text{ g HCl}}\right) \\
&\times \left(\frac{1\text{ mol } H_2SO_4}{2\text{ mol HCl}}\right)\left(\frac{98.1\text{ g } H_2SO_4}{1\text{ mol } H_2SO_4}\right)\left(\frac{100\text{ g } H_2SO_4\text{ al 90\%}}{90.0\text{ g } H_2SO_4}\right)\left(\frac{1\text{ kg}}{1\,000\text{ g}}\right) \\
&= 628\text{ kg 90.0\% } H_2SO_4
\end{aligned}$$

4.6. Antes de que se diera importancia a la contaminación, era frecuente mejorar el desempeño de la gasolina agregándole compuestos de plomo. Una gasolina para aviación de 100 octanos contenía 1.00 cm^3 de tetraetilo de plomo, $(C_2H_5)_4Pb$, con 1.66 g/cm^3 de densidad, en cada litro. ¿Cuántos gramos de cloruro de etilo, C_2H_5Cl, se necesitan para preparar el tetraetilo de plomo suficiente para 1.00 L de gasolina? La producción del tetraetilo de plomo se describe con

$$4C_2H_5Cl + 4NaPb \rightarrow (C_2H_5)_4Pb + 4NaCl + 3Pb$$

La masa de 1.00 cm^3 de $(C_2H_5)_4Pb$ es (1.00 cm^3)(1.66 g/cm^3) = 1.66 g necesarios por litro. En términos de mol de tetraetilo de plomo necesario por litro:

$$\text{Moles de } (C_2H_5)_4Pb \text{ necesarias} = \frac{1.66\text{ g}}{323\text{ g/mol}} = 0.00514\text{ mol } (C_2H_5)_4Pb$$

La ecuación química indica que 1 mol de $(C_2H_5)_4Pb$ requiere 4 moles de C_2H_5Cl. Con esta información se calcula que se necesita 4(0.00514) = 0.0206 mol de C_2H_5Cl. Entonces

$$m(C_2H_5Cl) = 0.0206\text{ mol} \times 64.5\text{ g/mol} = 1.33\text{ g de } C_2H_5Cl$$

Método del factor unitario: Por comodidad, se usará la abreviatura convencional TEPb para el tetraetilo de plomo.

$$\begin{aligned}
\text{Cantidad de } C_2H_5Cl\ = (1.00\text{ L gasolina})&\left(\frac{1.00\text{ cm}^3\text{TEPb}}{1.00\text{ L gasolina}}\right)\left(\frac{1.66\text{ g}}{1.00\text{ cm}^3}\right)\left(\frac{1\text{ mol TEPb}}{323\text{ g TEPb}}\right) \\
&\times \left(\frac{4\text{ mol } C_2H_5Cl}{1\text{ mol TEPb}}\right)\left(\frac{64.5\text{ g } C_2H_5Cl}{1\text{ mol } C_2H_5Cl}\right) = 1.33\text{ g de } C_2H_5Cl \text{ necesario}
\end{aligned}$$

www.FreeLibros.com

4.7. Se agregó una disolución que contiene 2.00 g de $Hg(NO_3)_2$ a una disolución que contiene 2.00 g de Na_2S. Calcule la masa del HgS insoluble que se formó, de acuerdo con la reacción $Hg(NO_3)_2 + Na_2S \rightarrow HgS + 2NaNO_3$.

Este problema indica las cantidades de los dos reactivos; es un dato con el que es posible enfrentarse en un problema con un reactivo limitante. En otras palabras, podría ser que uno de los reactivos se consumiera antes que el otro, deteniendo el progreso de la reacción. Además, como la masa de ambos reactivos es 2.00 g, casi se puede asegurar la presencia de un reactivo limitante.

Se puede aplicar el *método de las proporciones* para plantear el problema y *hacer la prueba* para determinar cuál de los reactivos, si lo hay, está en menor cantidad. Se usará *t* como el símbolo para representar la cantidad tentativa de un reactivo. Como se ha mencionado, un método consistente es una buena forma de evitar confusiones: se prueba el segundo reactivo para continuar con el método. En lugar de usar los 2.00 g de Na_2S indicados en el problema, use *t* para representar la cantidad de Na_2S necesaria para reaccionar con los 2.00 g de $Hg(NO_3)_2$ y ver si es suficiente. Además, se harán los cálculos en gramos, como indica el problema. Para efectuarlo se debe expresar la información de la ecuación en gramos.

$$\begin{array}{lccccc} \text{Info. Ec.} & 1\,\text{mol} \times 324.6\,\text{g/mol} & & 1\,\text{mol} \times 78.00\,\text{g/mol} & & \\ & Hg(NO_3)_2 & + & Na_2S & \rightarrow & HgS + 2NaNO_3 \\ \text{Info. Prob.} & 2.00\,\text{g} & & t & & \end{array}$$

Una vez que se tienen los valores, se plantea la relación y la proporción, de donde se despeja *t*. Esta ocasión se decidió simplificar las unidades iguales al introducirlas de la ecuación a la relación y la proporción (es un método abreviado).

$$\frac{324.6}{2.00} = \frac{78.00\,\text{g}Na_2S}{t} \qquad t = \frac{2.00 \times 78.00\,\text{g}Na_2S}{324.6} = 0.48\,\text{g } Na_2S$$

La interpretación es bastante directa, porque se acaba de determinar que se necesita 0.48 g de Na_2S (el valor de *t*) para agotar los 2.00 g de $Hg(NO_3)_2$ en el problema. Se tiene bastante más Na_2S que el necesario, con un exceso aproximado de uno y medio gramos, para agotar el otro reactivo. El reactivo limitante es el nitrato de mercurio(II), $Hg(NO_3)_2$. Se debe regresar a la relación entre el nitrato de mercurio(II) y el producto que se desea, sulfuro de mercurio(II). Una vez balanceada la ecuación, se puede ignorar el $NaNO_3$, porque el problema no pide información sobre el mismo. El símbolo *A* representará la cantidad de HgS que se va a producir.

$$\begin{array}{lcccc} \text{Info. Ec.} & 1\,\text{mol} \times 324.6\,\text{g/mol} & & 1\,\text{mol} \times 232.6\,\text{g/mol} & \\ & Hg(NO_3)_2 & + Na_2S \rightarrow & HgS + 2NaNO_3 & \\ \text{Info. Prob.} & 2.00\,\text{g} & & A & \end{array}$$

Se usa la información relacionada con la ecuación balanceada para plantear la relación y la proporción. También aquí se debe observar si en la solución aparece la unidad que se desea.

$$\frac{324.6}{2.00} = \frac{232.6\,\text{g HgS}}{A} \qquad \text{se transforma en} \qquad A = \frac{2.00 \times 232.6\,\text{g HgS}}{324.6} = 1.43\,\text{g HgS}$$

En resumen, los 4.00 g originales de reactivos se han transformado en 1.43 g del producto HgS y hay un exceso de 1.52 g de Na_2S (2.00 g − 0.48 g obtenido en la prueba).

4.8. ¿Cuántos gramos de $Ca_3(PO_4)_2$ se pueden obtener mezclando una disolución que contiene 5.00 g de cloruro de calcio con otra que contiene 8.00 g de fosfato de potasio? La reacción es:

$$3CaCl_2 + 2K_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 5KCl$$

Al aplicar el mismo procedimiento que el del problema anterior, lo primero que se hace es una prueba para ver si hay un reactivo limitante. Se plantea la ecuación balanceada con la información del problema y se realiza la prueba para saber si hay K_3PO_4 suficiente para agotar todo el $CaCl_2$.

$$\begin{array}{lccccc} \text{Info. Ec.} & 3\,\text{mol} \times 111.1\,\text{g/mol} & & 2\,\text{mol} \times 212.3\,\text{g/mol} & & \\ & 3CaCl_2 & + & 2K_3PO_4 & \rightarrow & Ca_3(PO_4)_2 + 6KCl \\ \text{Info. Prob.} & 5.00\,\text{g} & & t & & \end{array}$$

www.FreeLibros.com

Se simplifican las unidades iguales al llevar los valores de la ecuación a la relación y a la proporción, y resulta

$$\frac{333.3}{5.00} = \frac{424.6\text{ g } K_3PO_4}{t} \qquad \text{se transforma en} \qquad t = \frac{5.00 \times 424.6\,K_3PO_4}{333.3} = 6.37\text{ g } K_3PO_4$$

Como se requieren 6.37 g de K_3PO_4 para agotar todo el cloruro de calcio, y hay 8.00 g de K_3PO_4, el reactivo limitante es el $CaCl_2$. Ya se puede plantear la ecuación balanceada con la información de la ecuación y con la información del problema. Como ya se conoce que el reactivo limitante es el $CaCl_2$, que la relación de $CaCl_2$ a $Ca_3(PO_4)_2$ es 3:1, y como se pide calcular la cantidad de $Ca_3(PO_4)_2$, se puede plantear la relación y la proporción para despejar el resultado de este problema.

$$\begin{array}{lcccccc}
\text{Info. Ec.} & 3\text{ mol} \times 111.3\text{ g/mol} & & & 1\text{ mol} \times 310.2\text{ g/mol} & & \\
& 3CaCl_2 + & 2K_3PO_4 & \rightarrow & Ca_3(PO_4)_2 & + & 5KCl \\
\text{Info. Prob.} & 5.00\text{ g} & & & Z & &
\end{array}$$

$$\frac{333.3}{5.00} = \frac{310.2\text{g } Ca_3(PO_4)_2}{Z}$$

$$Z = \frac{5.00 \times 310.2\text{ g } Ca_3(PO_4)_2}{333.3} = 4.65\text{ g de } Ca_3(PO_4)_2$$

Notas: (1) Si no hubiera reactivo limitante no importaría cuál de los reactivos usar en los cálculos finales. (2) No hay relevancia en cuál de los reactivos se seleccione como prueba (t), siempre que se interpreten los resultados en forma correcta.

4.9. En un proceso de impermeabilización, se expone una tela a vapores de $(CH_3)_2SiCl_2$. El vapor reacciona con los grupos hidroxilo de la superficie de la tela, o con huellas de agua, para formar la película impermeabilizante de $[(CH_3)_2SiO]_n$ mediante la reacción

$$n(CH_3)_2SiCl_2 + 2nOH^- \rightarrow 2nCl^- + nH_2O + [(CH_3)_2SiO]_n$$

donde n representa un número entero grande. La película impermeabilizante se deposita en la tela, capa por capa. Cada capa tiene 6 Å de espesor, que es el grosor del grupo $(CH_3)_2SiO$. ¿Cuánto $(CH_3)_2SiCl_2$ se necesita para impermeabilizar un lado de una pieza de tela que mide 1 m por 2 m, con una película de 300 capas de espesor? La densidad de la película es 1.0 g/m^3.

$$\begin{aligned}
\text{Masa de la película} &= \text{(volumen de la película)(densidad de la película)} \\
&= \text{(superficie de la película)(espesor de la película)(densidad de la película)} \\
&= (100\text{ cm} \times 200\text{ cm})(300 \times 6\text{Å} \times 10^{-8}\text{ cm/ Å})(1.0\text{ g/cm}^3) = 0.36\text{ g}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Cantidad de}(CH_3)_2SiCl_2 &= \{0.36\text{ g}[(CH_3)_2SiO]_n\}\left\{\frac{1\text{ mol}[CH_3)_2SiO]_n}{74n\text{ g}[CH_3)_2SiO]_n}\right\} \\
&= \left\{\frac{n\text{ mol}(CH_3)_2SiCl_2}{1\text{ mol}[(CH_3)_2SiO)]_n}\right\}\left[\frac{129\text{ g}(CH_3)_2SiCl_2}{1\text{ mol}(CH_3)_2SiCl_2}\right] \\
&= 0.63\text{ g } (CH_3)_2SiCl_2
\end{aligned}$$

Nota: El número entero n desconocido se simplificó en el cálculo *del factor unitario* junto con todas las unidades, excepto los gramos.

4.10. ¿Cuál es el porcentaje de SO_3 libre en un óleum (se considera que es una disolución de SO_3 en H_2SO_4) marcado como "H_2SO_4 109%"? Tal nombre se refiere al peso total de H_2SO_4 puro, que es 109 g, que se obtendría al agregar suficiente agua a 100 g del óleum, para convertirlo en H_2SO_4 puro.

9 g de H_2O se combinan con todo el SO_3 libre en 100 g de óleum para formar 109 g de H_2SO_4. La ecuación $H_2O + SO_3 \rightarrow H_2SO_4$ indica que 1 mol de H_2O (18 g) se combina con 1 mol de SO_3 (80 g). Entonces

$$(9\text{ g } H_2O)\left(\frac{80\text{ g } SO_3}{18\text{ g } H_2O}\right) = 40\text{ g } SO_3$$

Por consiguiente, 100 g del óleum contienen 40 g de SO_3, es decir, el porcentaje de SO_3 libre en el óleum es 40%.

www.FreeLibros.com

4.11. Se puede preparar $KClO_4$ mediante una serie de reacciones consecutivas. ¿Cuánto Cl_2 se necesita para preparar 100 g de $KClO_4$ con la secuencia siguiente?

$$Cl_2 + 2KOH \rightarrow KCl + KClO + H_2O$$
$$3KClO \rightarrow 2KCl + KClO_3$$
$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

Las rutas más sencillas para llegar a la solución de este problema son el método molar y el método del factor unitario. En ninguno de esos casos es necesario determinar las masas de los productos intermedios.

Método molar

$$n(KClO) = n(Cl_2)$$
$$n(KClO_3) = \left(\frac{1}{3}\right) n(KClO) = \left(\frac{1}{3}\right) n(Cl_2)$$
$$n(KClO_4) = \left(\frac{3}{4}\right) n(KClO_3) = \left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{1}{3}\right) n(Cl_2) = \left(\frac{3}{12}\right) n(Cl_2) = \left(\frac{1}{4}\right) n(Cl_2)$$
$$n(KClO_4) = \frac{100\text{ g } KClO_4}{138.6\text{ g}KClO_4/\text{ mol } KClO_4} = 0.7215\text{ mol } KClO_4$$
$$n(Cl_2) = 4(0.7215) = 2.886\text{ mol } Cl_2$$
$$m(Cl_2) = (2.886\text{ mol } Cl_2)(70.9\text{ g } Cl_2/\text{ mol } Cl_2) = 205\text{ g } Cl_2$$

Método del factor unitario

$$\text{Cantidad de } Cl_2 = (100\text{ g } KClO_4)\left(\frac{1\text{ mol } KClO_4}{138.6\text{ g } KClO_4}\right)\left(\frac{4\text{ mol } KClO_3}{3\text{ mol } KClO_4}\right)\left(\frac{3\text{ mol } KClO}{1\text{ mol } KClO_3}\right)$$
$$\times \left(\frac{1\text{ mol } Cl_2}{1\text{ mol } KClO}\right)\left[\frac{70.9\text{ g } Cl_2}{1\text{ mol } Cl_2}\right] = 205\text{ g de } Cl_2$$

4.12. Se cree que una muestra de Na_2CO_3 que pesa 1.2048 g está impura. Se disuelve y se deja reaccionar con $CaCl_2$. El $CaCO_3$ obtenido, tras ser precipitado, filtrado y secado, pesó 1.0262 gramos. Suponiendo que las impurezas no forman parte del peso del precipitado, calcule el porcentaje de pureza del Na_2CO_3.

Una forma de resolver este problema es calcular la cantidad de carbonato de sodio que se consumió en la reacción y comparar ese peso con el peso de la muestra. Dado que se especifica que hubo una reacción, para comenzar a resolver el problema se plantea una ecuación. También se puede escribir la información del problema y de la ecuación misma para calcular cuánto Na_2CO_3 había en la muestra (Y = peso de Na_2CO_3). Con este procedimiento también se obtienen los gramos que se necesitan para calcular el porcentaje de pureza de Na_2CO_3.

Info. Ec.	1 mol × 105.99 g/mol			1 mol × 100.09 g/mol	
	Na_2CO_3	$+CaCl_2$	$\rightarrow$	$CaCO_3$	$+ 2NaCl$
Info. Prob.	Y			1.0262 g	

$$\frac{105.99\text{ g } Na_2CO_3}{Y} = \frac{100.09}{1.0262} \qquad \text{se transforma en} \qquad Y = \frac{1.0262 \times 105.99\text{ g } Na_2CO_3}{100.09} = 1.0867\text{ g } Na_2CO_3 \text{ reaccionó}$$

Como el peso de la muestra fue 1.2048 g y la cantidad real de Na_2CO_3 presente es 1.0867 g, el cálculo es

$$\frac{1.0867\text{ g } Na_2CO_3 \text{ en la muestra}}{1.2048\text{ g de muestra}} \times 100 = 90.20\% \text{ de } Na_2CO_3$$

4.13. Una mezcla de NaCl y KCl pesaba 5.4892 g. La muestra se disolvió en agua y a la disolución se le agregó nitrato de plata. Se formó un precipitado blanco de AgCl. El peso del AgCl seco fue 12.7052 g. ¿Cuál era el porcentaje de NaCl en la mezcla?

www.FreeLibros.com

Los iones plata reaccionan con los iones cloruro, los iones cloruro proceden de las dos sales.

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3 \qquad \text{y} \qquad KCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + KNO_3$$

De acuerdo con la *ley de la conservación de la materia*, se deben tener en cuenta todos los átomos de cloro. Hay dos fuentes de cloro, por lo que la cantidad total de cloro formado es la *suma* del que se genera en las dos ecuaciones. Ya que el cloro en ambas reacciones se combina como AgCl y hay un mol de cloro por mol de AgCl,

$$n(\text{AgCl}) = \frac{12.7052\text{ g AgCl}}{143.321\text{ g AgCl/mol}} = 0.088649\text{ mol} = n(\text{NaCl}) + n(\text{KCl})$$

Sean y = masa de NaCl y z = masa de KCl. Entonces

$$\frac{y}{58.443\text{ g/mol}} + \frac{z}{74.551\text{ g/mol}} = 0.088649\text{ mol} \qquad (1)$$

Con los datos proporcionados se puede plantear una segunda ecuación con las masas:

$$y + z = 5.4892\text{ g} \qquad (2)$$

Al eliminar z de (*1*) y (*2*) y despejar y, se obtiene $y = m(\text{NaCl}) = 4.0624$ g. Entonces,

$$\%\text{ NaCl} = \frac{4.0624\text{ g}}{5.4892\text{ g}} \times 100 = 74.01\%\text{ de NaCl}$$

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

BALANCEO DE ECUACIONES

Balancee las siguientes ecuaciones:

4.14. $C_2H_4(OH)_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

Resp. $2C_2H_4(OH)_2 + 5O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$

4.15. $Li + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$

Resp. $2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2$

4.16. $Sn + SnCl_4 \rightarrow SnCl_2$

Resp. $Sn + SnCl_4 \rightarrow 2SnCl_2$

4.17. $Ba(OH)_2 + AlCl_3 \rightarrow Al(OH)_3 + BaCl_2$

Resp. $3Ba(OH)_2 + 2AlCl_3 \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3BaCl_2$

4.18. $KHC_8H_4O_4 + KOH \rightarrow K_2C_8H_4O_4 + H_2O$

Resp. $KHC_8H_4O_4 + KOH \rightarrow K_2C_8H_4O_4 + H_2O$

4.19. $C_2H_2Cl_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow C_2HCl_3 + CaCl_2 + H_2O$

Resp. $2C_2H_2Cl_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2C_2HCl_3 + CaCl_2 + 2H_2O$

4.20. $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + H_2O$

Resp. $(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$

4.21. $Zn_3Sb_2 + H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + SbH_3$

Resp. $Zn_3Sb_2 + 6H_2O \rightarrow 3Zn(OH)_2 + 2SbH_3$

4.22. $HClO_4 + P_4O_{10} \rightarrow H_3PO_4 + Cl_2O_7$

Resp. $12HClO_4 + P_4O_{10} \rightarrow 4H_3PO_4 + 6Cl_2O_7$

www.FreeLibros.com

4.23. $C_6H_5Cl + SiCl_4 + Na \rightarrow (C_6H_5)_4Si + NaCl$

Resp. $C_6H_5Cl + SiCl_4 + 5Na \rightarrow (C_6H_5)_4Si + 5NaCl$

4.24. $Sb_2S_3 + HCl \rightarrow H_3SbCl_6 + H_2S$

Resp. $Sb_2S_3 + 12HCl \rightarrow 2H_3SbCl_6 + 3H_2S$

4.25. $IBr + NH_3 \rightarrow NI_3 + NH_4Br$

Resp. $3IBr + 4NH_3 \rightarrow NI_3 + 3NH_4Br$

4.26. $SF_4 + H_2O \rightarrow SO_2 + HF$

Resp. $SF_4 + 2H_2O \rightarrow SO_2 + 4HF$

4.27. $Na_2CO_3 + C + N_2 \rightarrow NaCN + CO$

Resp. $Na_2CO_3 + 4C + N_2 \rightarrow 2NaCN + 3CO$

4.28. $K_4Fe(CN)_6 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow K_2SO_4 + FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + CO$

Resp. $K_4Fe(CN)_6 + 6H_2SO_4 + 4H_2O \rightarrow 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6CO$

4.29. $Fe(CO)_5 + NaOH \rightarrow Na_2Fe(CO)_4 + Na_2CO_3 + H_2O$

Resp. $Fe(CO)_5 + 4NaOH \rightarrow Na_2Fe(CO)_4 + Na_2CO_3 + 2H_2O$

4.30. $H_3PO_4 + (NH_4)2MoO_4 + HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + NH_4NO_3 + H_2O$

Resp. $H_3PO_4 + 12(NH_4)2MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 21NH_4NO_3 + 12H_2O$

4.31. Identifique el tipo de reacción química, escriba los productos y balancee las ecuaciones.

a) $HCl + Mg(OH)_2 \rightarrow$

b) $PbCl_2 + K_2SO_4 \rightarrow$

c) $CH_3CH_2OH + O_2$ (exceso) $\rightarrow$

d) $NaOH + H_2C_6H_6O_6 \rightarrow$

e) $Fe + AgNO_3 \rightarrow$

Respuestas parciales:

a) ácido-base (neutralización), los productos son H_2O y $MgCl_2$;

b) doble desplazamiento (metátesis), los productos son KCl y $PbSO_4$;

c) combustión, los productos son CO_2 y H_2O;

d) ácido-base (neutralización), los productos son $Na_2C_6H_6O_6$ y H_2O;

e) sustitución (desplazamiento), los productos son $Fe(NO_3)_2$ y Ag.

RELACIONES DE MASA

4.32. Considere la combustión del alcohol amílico:

$$2C_5H_{11}OH + 15O_2 \rightarrow 10CO_2 + 12H_2O$$

a) ¿Cuántos moles de O_2 se requieren para la combustión completa de 1 mol de alcohol amílico? *b*) ¿Cuántos moles de H_2O se forman por cada mol de O_2 consumido? *c*) ¿Cuántos gramos de CO_2 se producen por cada mol de alcohol amílico quemado? *d*) ¿Cuántos gramos de CO_2 se producen por cada gramo de alcohol amílico quemado? *e*) ¿Cuántas toneladas de CO_2 se producen por cada tonelada de alcohol amílico quemado?

Resp. *a*) 7.5 mol de O_2; *b*) 0.80 mol de H_2O; *c*) 220 g de CO_2; *d*) 2.49 g de CO_2; *e*) 2.49 tons de CO_2

www.FreeLibros.com

4.33. En un generador portátil de hidrógeno se lleva a cabo la reacción $CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2$. ¿Cuántos gramos de H_2 se pueden producir con un cartucho de 50 g de CaH_2?

Resp. 4.8 g H_2

4.34. El yodo se puede preparar por medio de la reacción $2NaIO_3 + 5NaHSO_4 \rightarrow 3NaHSO_4 + 2Na_2SO_4 + H_2O + I_2$. *a*) ¿Qué masa de $NaIO_3$ se debe usar por cada kilogramo de yodo producido? *b*) ¿Qué masa de $NaHSO_3$ se debe usar por kg de I_2?

Resp. *a*) 1.56 kg $NaIO_3$; *b*) 2.05 kg $NaHSO_3$

4.35. El nonano es un componente de la gasolina y se encontró en un incendio que, se sospecha, fue provocado. *a*) Escriba la ecuación balanceada de la combustión de nonano, C_9H_{20}, en el aire. *b*) ¿Cuántos gramos de oxígeno, O_2, se requieren para quemar 500 g de nonano? *c*) Si 32 g de O_2 ocupan 22.4 L a 0°C y 1 atm, ¿qué volumen de oxígeno bajo esas condiciones se requiere para quemar el nonano?

Resp. *a*) $C_9H_{20} + 14O_2 \rightarrow 9CO_2 + 10H_2O$; *b*) 1 750 g O_2; *c*) 1 220 L O_2

4.36. El compuesto con un gas noble (grupo VIIIA) XeF_2 se puede destruir con seguridad por tratamiento con NaOH:

$$4NaOH + 2XeF_2 \rightarrow 2Xe + O_2 + 4NaF + 2H_2O$$

Calcule la masa de oxígeno que se forma por la reacción de 85.0 g de XeO_2 con un exceso de disolución de NaOH.

Resp. 8.03 g O_2

4.37. El monóxido de carbono es un gas tóxico que se libera cuando el nonano se quema al haber insuficiencia de oxígeno para producir CO_2. *a*) Escriba la ecuación balanceada para la combustión de nonano con producción de CO. *b*) ¿Qué masa de CO se libera al quemar 500 g de nonano?

Resp. *a*) $2C_9H_{20} + 19O_2 \rightarrow 18CO + 20H_2O$; *b*) 938 g CO

4.38. ¿Cuánto óxido de hierro(III) se puede producir con 6.76 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ de acuerdo con la reacción

$$FeCl_3 \cdot 6H_2O + 3NH_3 \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$$
$$2Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Resp. 2.00 g de Fe_2O_3

4.39. La blenda de zinc, ZnS, reacciona rápidamente cuando se calienta en el aire ($2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2ZnO + 2SO_2$). *a*) ¿Cuántas libras de ZnO se formarán cuando reacciona 1 lb de blenda de zinc? *b*) ¿Cuántas toneladas de ZnO se formarán a partir de 1 tonelada de ZnS? *c*) ¿Cuántos kilogramos de ZnO se formarán a partir de 1 kg de ZnS?

Resp. *a*) 0.835 lb; *b*) 0.835 ton; *c*) 0.835 kg

4.40. El cianuro de hidrógeno gaseoso es un gas que se usaba como método de pena de muerte. Se dejaban caer pastillas de cianuro de potasio en una disolución de HCl para formar el HCN. *a*) Escriba la reacción balanceada de producción de HCN de esta manera. *b*) ¿Qué masa de KCN produce 4 moles de HCN gaseoso?

Resp. *a*) KCN(ac) + HCl(ac) $\rightarrow$ HCN(g) + KCl(ac); *b*) 260 g KCN

4.41. ¿Qué masa de HCN se puede producir cuando una tableta de KCN de 50 g se coloca en 1 L de una disolución que contiene 6 moles de HCl? (*Sugerencia:* Vea el problema 4.40.)

Resp. 21 g HCN, el HCl está en exceso.

4.42. Durante el proceso de refinación, se separa plata del sulfuro de plata (argentita), y en dicho proceso se puede usar zinc. Suponiendo que se pudiera liberar la plata directamente de la argentita, ¿cuántas toneladas métricas de zinc se necesitarían para tratar 100 000 toneladas métricas de argentita?

Resp. 26 500 toneladas métricas de Zn

4.43. La hidrazina, N_2H_4, se puede usar como combustible de cohetes; la cantidad de combustible debe ser 250 000 kg para determinado lanzamiento espacial. Suponiendo que los productos de su reacción con oxígeno líquido sean N_2O_3 y H_2O, ¿cuál es la masa de N_2O_3 que se desprende en este viaje?

Resp. 593 000 kg de N_2O_3

www.FreeLibros.com

4.44. En un motor de cohete alimentado con butano, C_4H_{10}, ¿cuántos kilogramos de oxígeno líquido deben suministrarse por cada kilogramo de butano para asegurar la combustión completa?

$$2C_4H_{10} + 13O_2 \rightarrow 8CO_2 + 10H_2O$$

Resp. 3.58 kg de oxígeno líquido

4.45. La cloropicrina, CCl_3NO_2, se puede preparar en forma económica para usarla como insecticida, mediante la reacción

$$CH_3NO_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_3NO_2 + 3HCl$$

¿Cuánto nitrometano, CH_3NO_2, se necesita para formar 500 g de cloropicrina?

Resp. 186 g de nitrometano

4.46. Las lámparas de carburo eran utilizadas por los mineros como fuente de luz, pero podían explotar si no se les daba un mantenimiento cuidadoso. El carburo de calcio reacciona con agua y forma acetileno, C_2H_2. *a*) Escriba la ecuación balanceada de la reacción. *b*) ¿Cuántos gramos de C_2H_2 se pueden producir a partir de 75.0 g de Ca_2C?

Resp. *a*) $Ca_2C + 2HCl \rightarrow C_2H_2 + CaCl_2$; *b*) 30.5 g C_2H_2

4.47. *a*) El $CaCO_3$ es el componente de las tabletas de un antiácido para neutralizar la acidez estomacal, HCl, si se sabe que uno de los productos es CO_2, escriba la ecuación balanceada. *b*) ¿Cuánto HCl se puede neutralizar con una tableta de 500 mg, como las que se venden con muchos nombres comerciales?

Resp. *a*) $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$; *b*) se neutralizan 374 mg de HCl

4.48. *a*) Una reacción que produce $CaCO_3$ muy puro es $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$. ¿Qué masa de $CaCO_3$ se puede producir con 1 ton de CaO? *b*) ¿Qué masa de CO_2 se consumiría?

Resp. *a*) 1.8 toneladas métricas de $CaCO_3$; *b*) 0.78 toneladas métricas de CO_2

4.49. ¿Qué masa de benceno, un disolvente industrial, se puede producir al unirse 3 moléculas de acetileno, si 100 moles de acetileno reaccionaran de acuerdo con la ecuación $3C_2H_6 \rightarrow C_6H_6$?

Resp. 2 600 g

4.50. Como parte del proceso de refinación de cobre, el sulfuro de cobre(I) se oxida de acuerdo con la reacción $Cu_2S + O_2 \rightarrow Cu + SO_2$. El SO_2 es un problema para el ambiente y no puede permitirse su ingreso a la atmósfera. ¿Cuántas toneladas de SO_2 se desprenderían con la reacción de 6 toneladas de Cu_2S?

Resp. 2.4 toneladas de SO_2

4.51. Una de las fuentes de hierro es la magnetita, Fe_3O_4 (una mezcla de FeO y Fe_2O_3), que reacciona con coque (carbón) para producir hierro en estado líquido y monóxido de carbono. Si se supone que el coque es carbono puro, ¿cuánto se necesita para producir 10 000 toneladas métricas de hierro?

Resp. 2 075 toneladas métricas de coque

4.52. Dado que el CO producido en el problema anterior se puede usar para reaccionar con Fe_3O_4, ¿cuánta magnetita adicional puede reaccionar para formar Fe(*l*) y CO_2?

Resp. 1 000 toneladas métricas adicionales

4.53. El alcohol etílico (C_2H_5OH) se obtiene por fermentación de la glucosa ($C_6H_{12}O_6$). ¿Cuántas toneladas métricas de alcohol pueden producirse con 2.00 toneladas métricas de glucosa, de acuerdo con la reacción siguiente?

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$$

Resp. 1.02 toneladas métricas de C_2H_5OH

4.54. ¿Cuántos kilogramos de ácido sulfúrico pueden prepararse a partir de 1 kg de cuprita, Cu_2S, si cada átomo de S en Cu_2S se convierte en 1 molécula de H_2SO_4?

Resp. 0.616 kg de H_2SO_4

www.FreeLibros.com

4.55. *a*) ¿Cuánto nitrato de bismuto, $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ se formaría disolviendo 10.4 g de bismuto en ácido nítrico? La reacción es

$$Bi + 4HNO_3 + 3H_2O \rightarrow Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + NO$$

b) ¿Cuánto ácido nítrico al 30.0% (que contiene 30% de HNO_3 en masa) se requiere para reaccionar con 10.4 g de Bi?

Resp. *a*) 24.1 g; *b*) 41.8 g

4.56. Una de las reacciones que se aplica en la industria petrolera para mejorar el octanaje de los combustibles es:

$$C_7H_{14} \rightarrow C_7H_8 + 3H_2$$

Los dos hidrocarburos que aparecen en esta ecuación son líquidos; el hidrógeno que se forma es un gas. ¿Con qué porcentaje disminuye el peso del líquido al terminar la reacción anterior?

Resp. 6.2%

4.57. En el *proceso Mond* para purificar níquel metálico, el compuesto volátil níquel carbonilo, $Ni(CO)_4$, se obtiene de acuerdo con la siguiente reacción. ¿Cuánto CO se consume por kilogramo de níquel?

$$Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4$$

Resp. 1.91 kg de CO

4.58. Cuando se calienta cobre con un exceso de azufre, se forma Cu_2S. ¿Cuántos gramos de Cu_2S se pueden obtener si se calientan 100 g de Cu con 50 g de S?

Resp. 125 g de Cu_2S

4.59. El proceso "termita" es de interés histórico como método para soldar hierro:

$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$$

Calcule la cantidad máxima de aluminio que se puede mezclar con 500 g de óxido de hierro(III) para formar una carga de termita que produzca hierro puro.

Resp. 169 g de Al

4.60. Una mezcla de 1 tonelada de CS_2 y 2 toneladas de Cl_2 se pasa por un tubo de reacción caliente. Se efectúa la siguiente reacción:

$$CS_2 + 3Cl_2 \rightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

a) ¿Cuánto CCl_4, tetracloruro de carbono, puede obtenerse con la reacción completa de la materia prima que actúa como reactivo limitante? *b*) ¿Qué material está en exceso y cuánto queda sin reaccionar?

Resp. *a*) 1.45 toneladas de CCl_4; *b*) 0.28 toneladas de CS_2

4.61. Un gramo (peso seco) de algas verdes pudo absorber 4.7×10^{-3} moles de CO_2 por hora, durante la fotosíntesis. Si los átomos de carbono fijados se almacenaran en forma de almidón, $(C_6H_{10}O_5)_n$, después de la fotosíntesis, ¿cuánto tiempo tardarían las algas en aumentar su peso al doble? (No debe tomarse en cuenta el aumento de velocidad de la fotosíntesis debido a la cantidad creciente de materia viva.)

Resp. 7.9 horas

4.62. El disulfuro de carbono, CS_2, se puede obtener a partir del dióxido de azufre, SO_2, un producto de desecho en muchos procesos industriales. ¿Cuánto CS_2 puede obtenerse a partir de 450 kg de SO_2 con exceso de coque, si la conversión de SO_2 tiene 82% de eficiencia? La reacción total es

$$5C + 2SO_2 \rightarrow CS_2 + 4CO$$

Resp. 219 kg

www.FreeLibros.com

4.63. Algunas autoridades gubernamentales, al igual que en algunas conocidas obras cinematográficas, han propuesto el uso de metano, CH_4, como combustible para motores de combustión interna. *a*) ¿Cuánta agua se produciría con la combustión completa de 3 500 g de CH_4 de acuerdo con la reacción $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$? *b*) En realidad hay una pérdida de potencia al usar metano como combustible para motores de combustión interna; proponga una explicación.

Resp. *a*) 3 900 g de H_2O; *b*) El metano sólo tiene un carbono (y 4 hidrógenos), pero la gasolina es una mezcla de compuestos de hidrógeno y carbono que contiene mucho más carbono (entre 4 y 12 carbonos, y grandes cantidades de hidrógeno) por mol. El carbono y el hidrógeno se oxidan y producen el calor necesario para el funcionamiento de los motores de combustión interna. La gasolina simplemente suministra más calor por mol.

4.64. El etanol, C_2H_5OH, es el componente de las bebidas alcohólicas que produce las perturbaciones neurológicas relacionadas con la embriaguez. El etanol se metaboliza hasta CO_2 y H_2O con el paso del tiempo (unos 20 g/h) por reacción con el O_2. *a*) Escriba la ecuación balanceada para el metabolismo del etanol. *b*) ¿Cuánto oxígeno se requiere para metabolizar etanol durante 1 hora? *c*) La ecuación es igual que la de la combustión del alcohol cuando se mezcla con gasolina (gasohol). ¿Cuánto oxígeno se necesita para quemar 1 L de alcohol (densidad: 0.789 g/mL)?

Resp. *a*) $2C_2H_5OH + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$; *b*) 489 oz O_2 (1 380 g); *c*) 1 920 g O_2

4.65. Los minerales de los silicatos se pueden disolver mediante la fusión con carbonato de sodio. Una ecuación simplificada de lo que sucede es

$$2Na_2CO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_4SiO_4 + 2CO_2$$

Calcule el peso mínimo de Na_2CO_3 que se requiere para disolver una muestra de 0.500 g de un mineral que contiene 19.1% de sílice (SiO_2).

Resp. 0.337 g (*Nota:* Normalmente se usa un gran exceso, unos 3 g.)

4.66. La fórmula química del quelante versenato es $C_2H_4N_2(C_2H_2O_2Na)_4$. Si cada mol de este compuesto pudiera combinarse con 1 mol de Ca^{2+}, ¿cuál sería la cantidad de Ca^{2+}, expresado en mg de $CaCO_3$ por gramo de quelante? En este caso, el Ca^{2+} se expresa en términos de la cantidad de $CaCO_3$ que podría formar.

Resp. 264 mg de $CaCO_3$ por gramo

4.67. Cuando se obtiene carburo de calcio, CaC_2, en un horno eléctrico mediante la siguiente reacción, el producto crudo suele contener 85% de CaC_2 y 15% de CaO sin reaccionar. ¿Cuánto CaO se debe agregar a la carga del horno por cada 50 toneladas *a*) de CaC_2 producido?; *b*) ¿de producto crudo?

$$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO$$

Resp. 53 toneladas de CaO; *b*) 45 toneladas de CaO

4.68. En la industria del plástico se usan grandes cantidades de anhídrido ftálico, $C_8H_4O_3$, obtenido por la oxidación controlada del naftaleno:

$$2C_{10}H_8 + 9O_2 \rightarrow 2C_8H_4O_3 + 4CO_2 + 4H_2O$$

Como parte del naftaleno al oxidarse forma otros productos, sólo se obtiene 70% de rendimiento máximo del producto de la ecuación anterior. ¿Cuánto anhídrido ftálico se podría producir, en la práctica, por oxidación de 100 lb de $C_{10}H_8$?

Resp. 81 lb

4.69. La fórmula empírica de una resina comercial intercambiadora de iones es $C_8H_7SO_3Na$. Con esta resina se puede suavizar agua de acuerdo con la reacción siguiente. ¿Cuál sería la cantidad máxima de Ca^{2+}, expresada en moles de Ca^{2+} por gramo de resina usada?

$$Ca^{2+} + 2C_8H_7SO_3Na \rightarrow (C_8H_7SO_3)_2Ca + 2Na^+$$

Resp. 0.0024 mol Ca^{2+}/g resina

4.70. El clordano es un insecticida que se obtiene en un proceso de dos pasos:

$$C_5Cl_6 \text{ (hexaclorociclopentadieno)} + C_5H_6 \text{ (ciclopentadieno)} \rightarrow C_{10}H_6Cl_6$$
$$C_{10}H_6Cl_6 + Cl_2 \rightarrow C_{10}H_6Cl_8 \text{ (Clordano)}$$

www.FreeLibros.com

a) Calcule cuánto clordano puede obtenerse a partir de 500 g de C_5Cl_6. *b*) ¿Qué porcentaje de cloro tiene el clordano?

Resp. *a*) 751 g; *b*) 69.2%

4.71. El "hidrosulfito" de sodio comercial es $Na_2S_2O_4$ al 90% de pureza. ¿Cuánto producto comercial puede preparase usando 100 toneladas de zinc y la cantidad suficiente de los demás reactivos? Las reacciones son:

$$Zn + 2SO_2 \rightarrow ZnS_2O_4$$
$$ZnS_2O_4 + Na_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 + Na_2S_2O_4$$

Resp. 296 toneladas

4.72. Los fluorocarbonos poliméricos se pueden obtener fluorando el polietileno de acuerdo con la reacción:

$$(CH_2)_n + 4nCoF_3 \rightarrow (CF_2)_n + 2nHF + 4nCoF_2$$

donde n es un número entero grande. El CoF_3 se puede regenerar mediante la reacción

$$2CoF_2 + F_2 \rightarrow 2CoF_3$$

a) Si el HF que se forma en la primera reacción no se puede volver a usar, ¿cuántos kilogramos de flúor se consumen por kilogramo de fluorocarbono $(CF)_n$ producido? *b*) Si se puede recuperar el HF y electrolizarlo para formar hidrógeno y flúor, y si el flúor se usa para regenerar el CoF_3, ¿cuál es el consumo neto de flúor por kilogramo de fluorocarbono?

Resp. *a*) 1.52 kg; *b*) 0.76 kg

4.73. Un proceso diseñado para eliminar azufre orgánico del carbón, antes de la combustión, consiste en las siguientes reacciones:

$$Y{-}S{-}Y + 2NaOH \rightarrow X{-}O{-}Y + Na_2S + H_2O$$
$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$
$$Na_2S + CO_2 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 + H_2S$$
$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$$
$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH$$

En el procesamiento de 100 toneladas métricas de carbón con 1.0% de azufre, ¿cuánta piedra caliza ($CaCO_3$) debe descomponerse para suministrar $Ca(OH)_2$ suficiente para regenerar el NaOH que se usó en el primer paso?

Resp. 3.12 toneladas métricas

4.74. La plata se puede obtener a partir de disoluciones de sus sales con la reacción con zinc metálico:

$$Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag$$

Un trozo de 50 g de zinc se introdujo en un recipiente de 100 L que contiene 3.5 g de Ag^+/L. *a*) ¿Qué reactivo se consume por completo? *b*) ¿Cuánto queda de la otra sustancia?

Resp. *a*) zinc; *b*) 1.9 g de Ag^+/L

4.75. La siguiente reacción se efectúa hasta que se consume por completo el reactivo limitante:

$$2Al + 3MnO \rightarrow Al_2O_3 + 3Mn$$

Se calentó una mezcla de 100 g de Al y 200 g de MnO para iniciar la reacción. ¿Cuál reactivo quedó en exceso y cuál es el peso de ese exceso?

Resp. Al, 49 g

www.FreeLibros.com

4.76. Una mezcla de $NaHCO_3$ y Na_2CO_3 pesó 1.0235 g, se disolvió y se hizo reaccionar con exceso de $Ba(OH)_2$ para formar 2.1028 g de $BaCO_3$ de acuerdo con las siguientes reacciones:

$$Na_2CO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + 2NaOH$$
$$NaHCO_3 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3 + NaOH + H_2O$$

¿Cuál era el porcentaje de $NaHCO_3$ en la mezcla original?

Resp. 39.51% de $NaHCO_3$

4.77. Una mezcla de NaCl y NaBr pesó 3.5084 g. Esta mezcla se disolvió en agua y se trató con suficiente $AgNO_3$ para precipitar todo el cloruro y todo el bromuro en forma de AgCl y AgBr. El precipitado lavado se trató con KCN para aumentar la solubilidad de la plata y después se electrolizó la disolución. El proceso es:

$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NaNO_3$$
$$NaBr + AgNO_3 \rightarrow AgBr + NaNO_3$$
$$AgCl + 2KCN \rightarrow KAg(CN)_2 + KCl$$
$$AgBr + 2KCN \rightarrow KAg(CN)_2 + KBr$$
$$4KAg(CN)_2 + 4KOH \rightarrow 4Ag + 8KCN + O_2 + 2H_2O$$

Después del paso final, se obtuvieron 5.5028 g de plata pura. ¿Cuál era la composición de la mezcla original?

Resp. 65.23% de NaCl, 34.77% de NaBr

www.FreeLibros.com

MEDICIÓN DE GASES

5

VOLÚMENES DE GASES

Los sólidos y los líquidos tienen volúmenes que tienden a permanecer constantes al cambiar su ambiente. En contraste, los volúmenes de los gases varían con cambios en la temperatura o la presión. Este capítulo examina los factores que influyen sobre el volumen de los gases.

PRESIÓN

La definición general de la *presión* es la fuerza que actúa por unidad de área de una superficie. Matemáticamente,

$$\text{Presión} = \frac{\text{fuerza que actúa perpendicularmente sobre un área}}{\text{área sobre la cual está distribuida la fuerza}}$$

En forma más específica,

$$\text{Presión (en pascales)} = \frac{\text{fuerza (en newtons)}}{\text{área (en metros cuadrados)}}$$

y, de acuerdo con lo anterior, el *pascal* se define como:

$$1\,\text{Pa} = 1\,\text{N/m}^2 = (1\,\text{kg} \cdot \text{m/s}^2)/\text{m}^2 = 1\,\text{kg/m} \cdot \text{s}^2$$

La presión ejercida por una columna de fluido es

$$\text{Presión} = \text{altura de la columna} \times \text{densidad del fluido} \times \text{aceleración de la gravedad}$$

En forma más específica,

$$\text{Presión} = \text{altura (m)} \times \text{densidad (kg/m}^3) \times 9.81\ \text{m/s}^2$$

PRESIÓN ATMOSFÉRICA NORMAL

Debido a que el aire tiene peso, ejerce una presión. La composición del aire tiende a variar y causa cambios en el peso del aire (cambios en la presión atmosférica). La *presión normal*, que también se llama *atmósfera normal*, se establece como 1 atm de presión. El valor de 1 atm se define como 101 325 Pa. Otra definición de la atmósfera estándar es la

www.FreeLibros.com

presión que ejerce una columna de mercurio de 760 mm de altura a 0°C y al nivel del mar. Los mm Hg también se llaman *torr* (1 mm Hg = 1 torr) y, por consiguiente, 1 atm de presión es igual a 760 torr. Con frecuencia se usa el *bar* como medida de la presión (1 bar = 10^5 Pa = 1 atm).

$$1\text{ atm} = 760\text{ mm Hg} = 760\text{ torr} = 101\,325\text{ Pa} \qquad \text{y} \qquad 1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa (exactamente)}$$

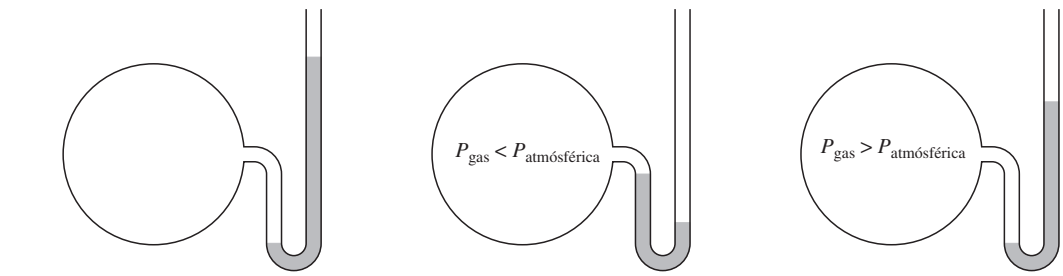
Observe que hay un pequeño error incorporado cuando se usa 1 atm = 1 bar (1 325 en 100 000, es decir 1.3%).

MEDICIÓN DE LA PRESIÓN

La presión de un gas se puede medir conectando un manómetro al recipiente que lo contiene. Un manómetro es un tubo (en forma de U, en estos ejemplos) que contiene un líquido, generalmente mercurio. La altura del líquido se expresa en mm Hg (es decir, torr) unidades de presión.

Originalmente el manómetro de tubo cerrado, figura 5-1*a*), se llena por completo, hasta su extremo cerrado, para que la diferencia en los niveles de mercurio sea el valor absoluto de la presión del gas. Un manómetro de tubo abierto indica la diferencia entre la presión del gas y la presión barométrica; la figura 5-1*b*) muestra que la presión del gas es menor que la presión barométrica y la figura 5-1*c*) indica una presión mayor que la barométrica.

Hay medidores de presión mecánicos y electrónicos. Uno muy conocido es el calibrador de neumáticos, cuya indicación es relativa, porque es el valor en exceso de la presión barométrica existente (un neumático desinflado contiene aire a la presión ambiente). Los manómetros que indican la presión absoluta (a partir de 0 presión, y no arriba de la presión ambiente) se identifican como tales en su carátula.



a) Manómetro de tubo cerrado *b*) Manómetro de tubo abierto *c*) Manómetro de tubo abierto

Figura 5-1

CONDICIONES NORMALES

La temperatura de 273.15 K (0°C) y 1 atm de presión se consideran *condiciones normales* (TPN). A menos que se pida una exactitud extrema, 273.15 K se suele redondear a 273 K. Además, muchos problemas se plantean usando torr en lugar de atm (1 atm = 760 torr), y muchos de los medidores de presión tienen indicaciones en mm Hg o en torr (1 mm Hg = 1 torr).

LEYES DE LOS GASES

Hay tres leyes que describen el comportamiento de una masa constante de un gas: ley de Boyle, ley de Charles y ley de Gay-Lussac. Esas leyes detallan los efectos del volumen, la temperatura y la presión, así como las interrelaciones de esos factores. Cada una de las tres leyes mantiene constante una sola variable (V, P o T) y cuantifica la relación entre las otras dos. Los gases que se comportan exactamente obedeciendo esas leyes se llaman *gases ideales* o *gases perfectos*. La mayor parte de los gases no responde exactamente como indican las leyes, porque éstas no tienen en cuenta las fuerzas entre las moléculas de los gases. Sin embargo, las leyes de los gases son un buen punto de partida para predecir el comportamiento de una cantidad fija de un gas, comenzando con las condiciones iniciales y examinando las condiciones finales después de un cambio en una variable.

www.FreeLibros.com

LEY DE BOYLE. Temperatura constante

La ley de Boyle describe los efectos del volumen y la presión, con la temperatura constante. Esta ley establece que el volumen de un gas varía en proporción inversa con la presión a una temperatura constante.

$$(PV)_{\text{inicial}} = (PV)_{\text{final}}, \qquad \text{o bien} \qquad P_1V_1 = P_2V_2$$

LEY DE CHARLES. Presión constante

La ley de Charles describe los efectos del volumen y la temperatura cuando la presión se mantiene constante. Esta ley establece que el volumen de un gas varía en proporción directa con la temperatura en escala Kelvin (*temperatura absoluta*).

$$\left(\frac{V}{T}\right)_{\text{inicial}} = \left(\frac{V}{T}\right)_{\text{final}} \qquad \text{o bien} \qquad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Nota: Las relaciones matemáticas que involucran temperaturas con mucha frecuencia requieren que éstas se encuentren expresadas en escala Kelvin. Ello se debe a que en general los fenómenos que dependen de la temperatura no se apegan a la escala Celsius ni a la Fahrenheit. Esto es válido para el comportamiento de un gas en función de la temperatura.

LEY DE GAY-LUSSAC. Volumen constante

La ley de Gay-Lussac describe los efectos de la presión y la temperatura, manteniendo constante el volumen. Esta ley establece que la presión de un gas varía en proporción directa con la temperatura absoluta.

$$\left(\frac{P}{T}\right)_{\text{inicial}} = \left(\frac{P}{T}\right)_{\text{final}} \qquad \text{o bien} \qquad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

LEY COMBINADA DE LOS GASES

Las leyes anteriores de los gases se pueden usar para deducir una sola ley donde intervengan los tres factores influyentes: volumen, presión y temperatura. Como las tres leyes manejan una cantidad fija de gas (sin cambiar la masa), la ley combinada de los gases se refiere a la cantidad fija de gas.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

DENSIDAD DE UN GAS IDEAL

La densidad (D) de un gas varía en proporción inversa a su volumen, como indica la ecuación *a*). Se puede reorganizar la ecuación de la ley combinada de los gases *b*) para llegar a la ecuación *c*), que describe los cambios de la densidad en función de la temperatura y la presión.

a) $D_1V_1 = D_2V_2 \qquad \text{o bien} \qquad D_2 = D_1\dfrac{V_1}{V_2}$

b) $\dfrac{P_1V_1}{T_1} = \dfrac{P_2V_2}{T_2} \qquad \text{o bien} \qquad \dfrac{V_1}{V_2} = \dfrac{P_2T_1}{P_1T_2} = \left(\dfrac{P_2}{P_1}\right)\left(\dfrac{T_1}{T_2}\right)$

c) $D_2 = D_1\dfrac{V_1}{V_2} = D_1\left(\dfrac{P_2}{P_1}\right)\left(\dfrac{T_1}{T_2}\right)$

www.FreeLibros.com

LEY DE DALTON DE LAS PRESIONES PARCIALES

La ley de Dalton establece que la suma de las presiones de los gases en una mezcla es igual a la presión total ejercida, manteniendo constantes el volumen y la temperatura ($P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \cdots$). La presión de cada gas es la *presión parcial* de ese gas. Como con las demás leyes de los gases, ésta sólo se cumple para los gases ideales; sin embargo, se puede aplicar a los problemas de este libro para calcular los resultados.

RECOLECCIÓN DE GASES SOBRE UN LÍQUIDO

Un gas se puede recolectar burbujeándolo a través de un líquido. Como los líquidos tienden a evaporarse, el vapor del líquido se mezcla con el gas que se esté recolectando y contribuye a la presión total (ley de Dalton). La recolección de un gas se hace con frecuencia sobre agua, y la presión de vapor del agua, aunque sea relativamente baja, debe restarse de la presión total para obtener la presión del gas recolectado. El resultado es la presión del gas "seco".

$$P_{\text{gas}} = P_{\text{total}} - P_{\text{agua}}$$

Si el gas se recolecta sobre otro líquido volátil, se resta la presión de vapor de ese líquido de la presión total. Las presiones parciales de los líquidos volátiles son constantes y dependen de la temperatura; las presiones parciales se pueden obtener de fuentes de referencia.

DESVIACIONES DEL COMPORTAMIENTO IDEAL

Las leyes que se describieron antes son estrictamente válidas sólo para los gases ideales. El hecho de que un gas se pueda licuar si se comprime y enfría lo suficiente es un indicio de que el gas no es ideal a presiones altas y temperaturas bajas. Los cálculos hechos aplicando las leyes son más exactos a baja presión y altas temperaturas, condiciones alejadas de las del cambio de fase de gas a líquido.

PROBLEMAS RESUELTOS

DEFINICIÓN DE LA PRESIÓN

5.1. Calcule la diferencia de presiones entre la parte superior y el fondo de un recipiente que tiene exactamente 76 cm de profundidad, cuando se llena a 25°C con *a*) agua, y después se vacía y se vuelve a llenar con *b*) mercurio. La densidad del agua a 25°C es 0.997 g/cm^3 y la del mercurio es 13.53 g/cm^3.

Se usan los valores equivalentes para altura y densidad, en unidades SI.

a) $$\text{Presión} = \text{altura} \times \text{densidad} \times g = (0.76\ \text{m})(997\ \text{kg/m}^3)(9.81\ \text{m/s}^2)$$

$$= 7.43 \times 10^3\ \text{Pa}, \quad \text{o bien} \quad 7.43\ \text{kPa}$$

b) $$\text{Presión} = (0.76\ \text{m})(13\,530\ \text{kg/m}^3)(9.81\ \text{m/s}^2)$$

$$= 100.9 \times 10^3\ \text{Pa}, \quad \text{o bien} \quad 100.9\ \text{kPa}$$

5.2. ¿Qué altura debería tener una columna de aire para hacer que el barómetro indicara 76 cm de mercurio, si la atmósfera tuviera la densidad uniforme de 1.2 kg/m^3? La densidad del mercurio es 13.53×10^3 kg/m^3.

$$\text{Presión del Hg} = \text{presión del aire}$$

$$\text{Altura del Hg} \times \text{densidad del Hg} \times g = \text{altura del aire} \times \text{densidad del aire} \times g$$

$$(0.76\,\text{m})(13\,530\,\text{kg/m}^3) = h(1.2\,\text{kg/m}^3)$$

$$h = \frac{0.76\,\text{m} \times 13\,530\,\text{kg/m}^3}{1.2\,\text{kg/m}^3} = 8.6\,\text{km}$$

www.FreeLibros.com

En realidad, la densidad del aire disminuye al aumentar la altura, de modo que la atmósfera debe extenderse mucho más arriba que 8.6 km. Los aviones modernos hacen vuelos de rutina a más de 8.6 km (28 000 pies) y hay aviones modificados que vuelan a mayor altura que 18 km (60 000 pies).

LEYES DE LOS GASES

5.3. Una masa de oxígeno ocupa 5.00 L a una presión de 740 torr. ¿Cuál es el volumen de la misma masa del gas en condiciones de presión normal y temperatura constante?

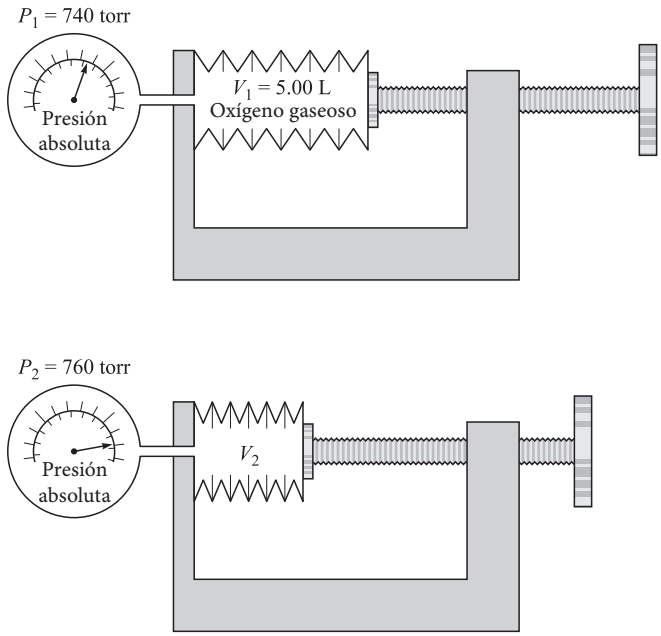


Figura 5-2

La figura 5-2 muestra una forma de efectuar el experimento. Se necesita conocer que la presión normal es 760 torr. Se aplica entonces la ley de Boyle de la manera siguiente:

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad \text{o bien} \qquad V_2 = \frac{P_1}{P_2}V_1 = \frac{740\,\text{torr}}{760\,\text{torr}}(5.00\,\text{L}) = 4.87\,\text{L}$$

Un punto interesante en este problema es que se podría haber usado cualquier unidad de volumen (gal, m^3, etc.), porque las conversiones se hacen con factores (se multiplican por fracciones) que se simplifican. Lo mismo sucede con las unidades de presión.

5.4. Una masa de neón ocupa 200 cm^3 a 100°C. Calcule su volumen a 0°C a presión constante.

La figura 5-3 ilustra el cambio. Es adecuado aplicar la ley de Charles para estos datos y en el caso presente.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \qquad \text{o bien} \qquad V_2 = \frac{T_2}{T_1}V_1 = \frac{(0+273)\,\text{K}}{(100+273)\,\text{K}}(200\,\text{cm}^3) = 146\,\text{cm}^3$$

Al hacer cálculos con las leyes de los gases se deben usar temperaturas absolutas, es decir, la escala Kelvin.

5.5. Un tanque de acero contiene dióxido de carbono a 27°C y 12.0 atm. Determine la presión interna del gas cuando el tanque y su contenido se calientan a 100°C. El volumen del tanque no cambia.

www.FreeLibros.com

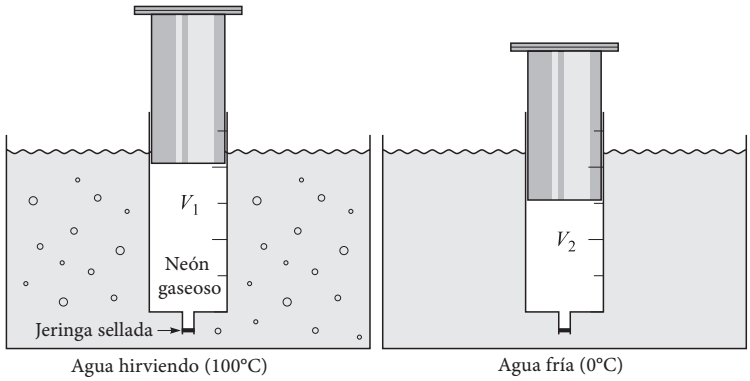


Figura 5-3

Vea la figura 5-4. Con la ley de Gay-Lussac los cálculos son:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \qquad \text{o bien} \qquad P_2 = \frac{T_2}{T_1}P_1 = \frac{(100 + 273)\,\text{K}}{(27 + 273)\,\text{K}}(12.0\,\text{atm}) = 14.9\,\text{atm}$$

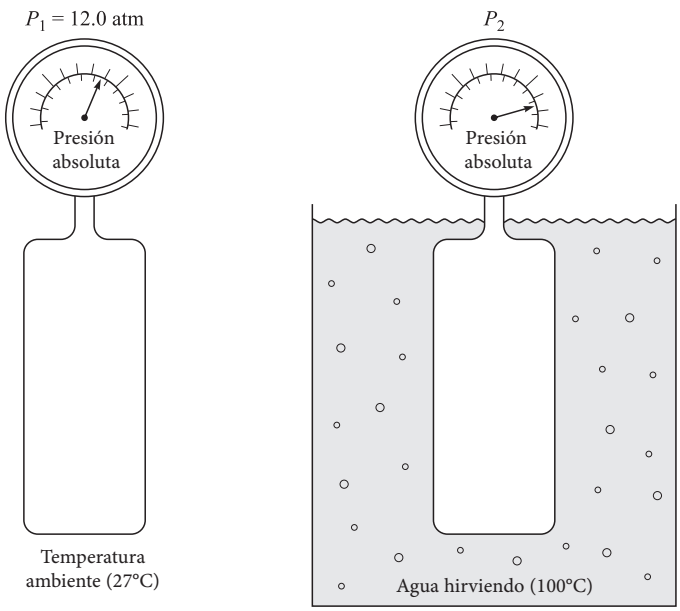


Figura 5-4

5.6. Los motores diésel funcionan sin usar bujías de encendido, porque se calienta la mezcla de combustible y aire durante la compresión y la temperatura llega hasta el punto de inflamación. Suponga que un motor diésel de 6 cilindros y 6.0 L toma la mezcla de combustible y aire a 1 atm y 25°C, pero es capaz de comprimirla a 13.5 atm y a 220°C, condiciones necesarias para encender la mezcla. Como ingeniero de diseño, calcule el volumen necesario de la mezcla de gas y aire por cada cilindro.

Como se cuenta con los tres factores que intervienen en la acción y reacción del gas, se puede aplicar la ley combinada de los gases. El motor de 6 cilindros de 6.0 litros de volumen total tiene cilindros de 1.0 L, que es el volumen V_1. El

www.FreeLibros.com

resto de los factores son datos. Si recuerda bien, en todos los problemas con las de leyes de los gases la temperatura debe expresarse en escala Kelvin, por lo que se puede aplicar la ley combinada de los gases para calcular el resultado.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \qquad \text{o bien} \qquad V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = (1.0\,\text{L})\left(\frac{493\,\text{K}}{298\,\text{K}}\right)\left(\frac{1\,\text{atm}}{13.5\,\text{atm}}\right) = 0.123\,\text{L}$$

5.7. Se tienen 20.0 L de amoniaco a 5°C y 760 torr, calcule su volumen a 30°C y 800 torr.

En la figura 5-5 se presenta algo de ayuda visual. Este problema se resuelve de la misma manera que el 5.6.

$$V_2 = V_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = (20.0\,\text{L})\left(\frac{303\,\text{K}}{278\,\text{K}}\right)\left(\frac{760\,\text{torr}}{800\,\text{torr}}\right) = 20.7\,\text{L}$$

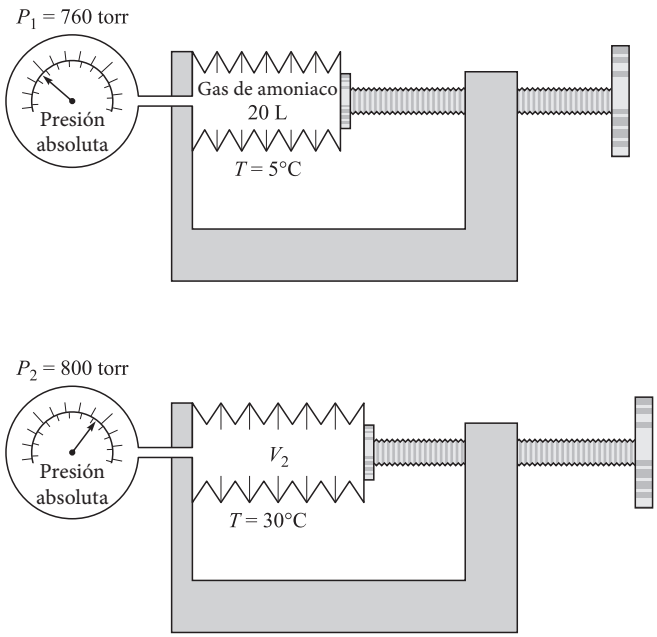


Figura 5-5

5.8. Un litro de un gas, que originalmente estaba a 1.00 atm y −20°C, se calentó a 40°C. ¿A cuántas atmósferas de presión debe estar para que su volumen se reduzca a medio litro?

La solución de este problema se logra a partir del uso de la ley combinada de los gases.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \qquad \text{o bien} \qquad P_2 = P_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = (1\,\text{atm})\left(\frac{1\,\text{L}}{0.5\,\text{L}}\right)\left(\frac{313\,\text{K}}{253\,\text{K}}\right) = 2.47\,\text{atm}$$

5.9. Suponga que antes de salir de viaje infló los neumáticos a 30 libras de presión (psi, lb/pulg^2) y que la temperatura ese día era 27°F. Después del viaje midió la presión y ésta era 34.2 psi. Estime la temperatura, en °F, del aire en los neumáticos. Suponga que el calibrador indica presión relativa, que el volumen de los neumáticos permanece constante y que la presión ambiente era 1.00 atm ese día.

El problema 1.9 contiene los cálculos que demuestran que 1 atm es igual a 14.7 psi. Al hacer la conversión se observa que la presión inicial era (30.0 + 14.7) psi y que al terminar el viaje la presión en el neumático era (34.2 + 14.7) psi. Como el cero absoluto equivale a −460°F (figura 1-1), la temperatura absoluta es (27 + 460) intervalos de grados Fahrenheit. Al aplicar la ley de Gay-Lussac, que determina los cambios de temperatura y presión cuando no cambia el volumen, se obtiene:

$$T_2 = T_1 \times P_2/P_1 = (27 + 460)(34.2 + 14.7)/(30.0 + 14.7) = 533 \text{ intervalos de grados Fahrenheit}$$

$$\text{Temperatura final} = \text{intervalos de grados Fahrenheit} - \text{cero absoluto} = 533 - 460 = 73°\text{F}$$

www.FreeLibros.com

Observe que en este problema se usaron temperaturas absolutas, como requieren los problemas con las leyes de los gases. La diferencia entre tal problema y otros es que la escala es Fahrenheit y no Kelvin.

5.10. Un recipiente contiene 6.00 g de CO_2 a 150°C y 100 kPa de presión. ¿Cuántos gramos de CO_2 contendrá a 30°C y a la misma presión?

Con la ley de Charles se organiza la información y se obtiene la solución. Sin embargo, se debe suponer que el CO_2 se comporta en forma consistente en función del cambio de la cantidad de moléculas (cambio de masa). Entonces se puede definir que el volumen del recipiente es V_1 y el volumen de 6.00 g de CO_2 es V_2.

$$\text{Con ciertos despejes: } \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{o bien} \quad V_1T_2 = V_2T_1 \quad \text{o bien} \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

$$V_2/V_1 = (30 + 273)/(150 + 273) = 0.716$$

Como 6.00 g de CO_2 ocupan 0.716 V_1, para llenar el recipiente (V_1) se necesitarán

$$6.00 \text{ g}/0.716 = 8.38 \text{ g de } CO_2$$

DENSIDAD DE UN GAS

5.11. La densidad del helio es 0.1786 kg/m^3 en condiciones normales (TPN). Si determinada masa de helio en condiciones normales se deja expandir a 1.500 veces el volumen inicial, cambiando la temperatura y la presión, ¿cuál será la densidad resultante?

La densidad de un gas varía en función inversa al volumen.

$$\text{Densidad resultante} = (0.1786 \text{ kg/m}^3)\left(\frac{1}{1.500}\right) = 0.1191 \text{ kg/m}^3$$

Observe que se pudo haber planteado el problema en términos de litros porque 1 kg/m^3 = 1 g/L.

5.12. La densidad del oxígeno es 1.43 g/L en condiciones normales. ¿Cuál es la densidad del oxígeno a 17°C y 700 torr?

Con la ley combinada de los gases se observa que la densidad de un gas ideal varía en proporción inversa a la temperatura absoluta y en función directa con la presión.

$$D_2 = D_1\left(\frac{T_1}{T_2}\right)\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = (1.43 \text{ g/L})\left(\frac{273 \text{ K}}{290 \text{ K}}\right)\left(\frac{700 \text{ torr}}{760 \text{ torr}}\right) = 1.24 \text{ g/L}$$

PRESIÓN PARCIAL

5.13. Una mezcla de gases a 760 torr contiene en volumen 65.0% de nitrógeno, 15.0% de oxígeno y 20.0% de dióxido de carbono. ¿Cuál es la presión de cada gas, en torr?

La ley de Dalton, de las presiones parciales, establece que la presión total es igual a la suma de las presiones de los gases componentes de una mezcla. Por consiguiente, si la presión total es 760 torr, entonces la presión del nitrógeno sería 65.0% de 760 torr. Este método se aplica a la presión de cada uno de los gases.

Para el nitrógeno: 760 torr × 0.650 = 494 torr, debido al N_2

Para el oxígeno: 760 torr × 0.150 = 114 torr, debido al O_2

Para el dióxido de carbono: 760 torr × 0.200 = 152 torr, debido al CO_2

Observe que la suma de las presiones (494 + 114 + 152) es 760, y es una comprobación del trabajo.

5.14. En una mezcla gaseosa a 20°C, las presiones parciales de sus componentes son: hidrógeno = 200 torr; dióxido de carbono = 150 torr; metano = 320 torr, y etileno = 105 torr. ¿Cuál es *a*) la presión total de la mezcla, y *b*) el porcentaje de hidrógeno en volumen?

www.FreeLibros.com

a) Presión total = la suma de las presiones parciales = 200 + 150 + 320 + 105 = 775 torr

b) Al aplicar la ley de Boyle se puede demostrar que la fracción de la presión total (todos los gases de la mezcla ocupan el mismo volumen total, un volumen constante) es igual a la fracción del volumen total (cuando cada gas está a la misma presión).

$$\text{Fracción de volumen de } H_2 = \frac{\text{presión parcial } H_2}{\text{presión total de la mezcla}} = \frac{200\,\text{torr}}{775\,\text{torr}} = 0.258 \text{ (del total), es decir } 25.8\%$$

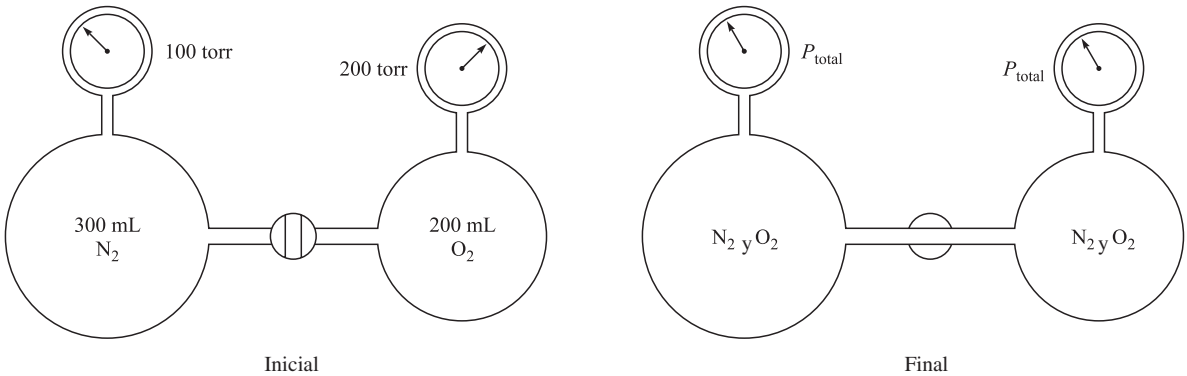


Figura 5-6

5.15. Un matraz de 200 mL contenía oxígeno a 200 torr y uno de 300 mL contenía nitrógeno a 100 torr (figura 5-6). A continuación se conectaron los dos matraces para que los gases se juntaran en el volumen combinado. Suponiendo que no haya cambio en la temperatura, *a*) ¿cuál era la presión parcial de cada gas en la mezcla final, y *b*) ¿cuál era la presión total?

Como el volumen final es la suma de los dos volúmenes, es 500 mL. Se aplica la ley de Dalton de las presiones parciales:

a) Para el oxígeno: $P_{\text{final}} = P_{\text{inicial}}\left(\frac{V_{\text{inicial}}}{V_{\text{final}}}\right) = (200\,\text{torr})\left(\frac{200}{500}\right) = 80\,\text{torr}$

Para el nitrógeno: $P_{\text{final}} = P_{\text{inicial}}\left(\frac{V_{\text{inicial}}}{V_{\text{final}}}\right) = (100\,\text{torr})\left(\frac{300}{500}\right) = 60\,\text{torr}$

b) Presión total = suma de las presiones parciales = 80 torr + 60 torr = 140 torr

RECOLECCIÓN DE GASES SOBRE UN LÍQUIDO

5.16. Se recolectan exactamente 100 cm^3 de oxígeno sobre agua a 23°C y 800 torr. Calcule el *volumen* del oxígeno seco en *condiciones normales* (TPN). La presión de vapor de agua a 23°C es 21.1 torr.

El gas recolectado en este experimento no es solamente oxígeno, también contiene algo de vapor de agua que debe eliminarse matemáticamente para determinar la presión que sólo se debe al oxígeno.

$$\text{Presión del oxígeno seco} = \text{presión total} - \text{presión de vapor de agua}$$
$$= 800\,\text{torr} - 21\,\text{torr} = 779\,\text{torr}$$

Después, para el oxígeno seco, $V_1 = 100\ cm^3$, $T_1 = 23 + 273 = 296$ K, y $P = 779$ torr. Para encontrar las condiciones normales se puede usar el segundo conjunto de variables (V_2, T_2 y P_2) en la ley combinada de los gases y despejar V_2 de ella.

$$V_2 = V_1\left(\frac{T_2}{T_1}\right)\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = (100\,cm^3)\left(\frac{273\,\text{K}}{296\,\text{K}}\right)\left(\frac{779\,\text{torr}}{760\,\text{torr}}\right) = 94.5\,cm^3$$

www.FreeLibros.com

5.17. En una medición del metabolismo basal, con un tiempo exacto de 6 minutos, un paciente exhaló 52.5 L de aire, medidos sobre agua a 20°C. La presión de vapor de agua a 20°C es 17.5 torr. La presión barométrica era 750 torr. El análisis del aire exhalado fue 16.75% de oxígeno en volumen y el aire inhalado contenía 20.32% de oxígeno en volumen (ambos en base seca). Sin tomar en cuenta la solubilidad de los gases en agua ni diferencias en los volúmenes totales de aire inhalado y exhalado, calcule la rapidez de consumo de oxígeno en el paciente, en cm^3 (condiciones normales, TPN) por minuto.

$$\text{Volumen de aire seco en condiciones normales (TPN)} = (52.5\,\text{L})\left(\frac{273\,\text{K}}{293\,\text{K}}\right)\left(\frac{750\,\text{torr} - 17.5\,\text{torr}}{760\,\text{torr}}\right) = 47.1\,\text{L}$$

$$\text{Rapidez de consumo de oxígeno} = \frac{\text{volumen de oxígeno consumido (en condiciones normales, NTP)}}{\text{tiempo en el que se consumió el volumen}}$$

$$= \frac{(0.2032 - 0.1675)(47.1\,\text{L})}{6\,\text{min}} = 0.280\,\text{L/min} = 280\,\text{cm}^3\text{/min}$$

5.18. Se recibe una cantidad de gas en un tubo graduado sobre mercurio. El volumen del gas a 20°C es 50.0 cm^3 y el nivel del mercurio en el tubo es 200 mm más alto que el nivel externo del mercurio (vea la figura 5-7). El barómetro indica 750 torr. Calcule el volumen en condiciones normales (TPN). A esta temperatura, no es importante la presión de vapor del mercurio.

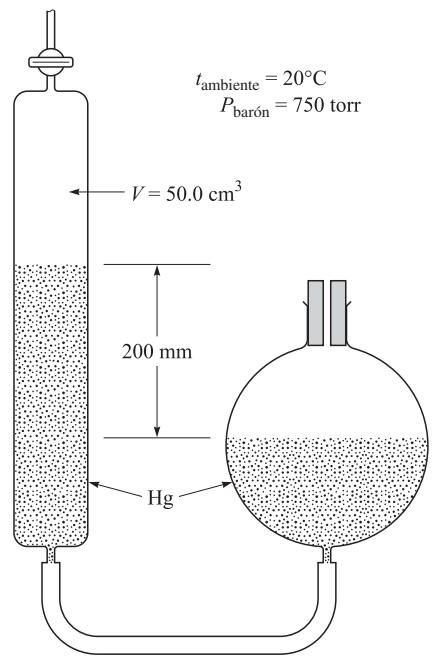


Figura 5-7

Al recolectar un gas sobre un líquido, el aparato se ajusta con frecuencia para que los niveles del líquido en el interior y el exterior sean iguales. Cuando eso no se puede hacer, es necesario calcular el efecto de la diferencia.

Como el nivel del mercurio dentro del tubo es 200 mm más alto que el del exterior, la presión del gas es 200 mm Hg = 200 torr menor que la presión atmosférica de 750 torr.

$$\text{Volumen en condiciones normales (TPN)} = (50.0\,\text{cm}^3)\left(\frac{273\,\text{K}}{293\,\text{K}}\right)\left(\frac{750 - 200\,\text{torr})}{760\,\text{torr}}\right) = 33.7\,\text{cm}^3$$

www.FreeLibros.com

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

5.19. Un tanque de aire portátil tiene una nota en su manómetro, indicando que no se puede exceder de 125 psi. ¿Cuál es la presión ***total*** en *a*) atm; *b*) torr; *c*) mm Hg, y *d*) milibars?

Resp. *a*) 9.5 atm; *b*) 722.6 torr; *c*) 7 222.6 mm Hg; *d*) 9 500 milibars

5.20. Obtenga las leyes de Boyle y de Charles partiendo de la ecuación combinada de los gases.

Resp. Ley de Boyle (temperatura constante): $\dfrac{P_1V_1}{\cancel{T_1}} = \dfrac{P_2V_2}{\cancel{T_2}}$ se transforma en $P_1V_1 = P_2V_2$

Ley de Charles (presión constante): $\dfrac{\cancel{P_1}V_1}{T_1} = \dfrac{\cancel{P_2}V_2}{T_2}$ se transforma en $\dfrac{V_1}{T_1} = \dfrac{V_2}{T_2}$

5.21. La presión de vapor de agua a 25°C es 23.8 torr. Exprésela en: *a*) atm y *b*) en kPa.

Resp. *a*) 0.0313 atm; *b*) 3.17 kPa

5.22. Se ha visto que el alcanfor sufre una modificación cristalina a la temperatura de 148°C y a una presión de 3.09×10^9 N/m^2. ¿Cuál es la presión de la transición, en atmósferas?

Resp. 3.05×10^4 atm

5.23. Al resolver los problemas de las leyes de los gases con la ley combinada de los gases las unidades de la presión y del volumen no tienen por qué ser como indicaron los autores de las leyes ni como señala la ley de los gases ideales; ni siquiera tienen que estar en el sistema métrico. Sin embargo, la temperatura debe calcularse en la escala Kelvin. Explique por qué.

Resp. Los factores de conversión para pasar las unidades a litros (V) y a atm (P) se anulan, porque se usan en la misma forma en ambos lados de la ecuación (multiplicación o división en el mismo lugar, en ambos lados, sin suma ni resta). Sin embargo, las conversiones de °F o °C a K tienen suma o resta, que no se simplifican.

5.24. Un globo aerostático lleno de hidrógeno ocupa 48.0 pies^3 a nivel del suelo, donde la presión es 753 torr. Calcule este volumen en la cima de la montaña desde donde se va a lanzar, cuando la temperatura es la misma que al nivel del piso, pero la presión sólo es 652 torr. (No necesita tener en cuenta la elasticidad del globo.)

Resp. 55.4 pies^3

5.25. Durante un incendio, los gases en un recinto se expanden y pueden llegar a romper ventanas herméticas. Suponga que una habitación de 10 pies por 12 pies con techo a 7 pies, que estaba a 1 atm y 25°C (condiciones del interior, o del laboratorio), se comienza a incendiar. La temperatura en el recinto aumenta a 400°C (unos 750°F). ¿Cuál será la presión que ejerza el aire caliente (todavía sin cambiar su volumen)?

Resp. 2.26 atm

5.26. Diez litros de hidrógeno a 1 atm de presión se encuentran dentro de un cilindro que tiene un pistón móvil. El pistón se baja hasta que la misma masa de gas ocupa 2 L sin cambiar de temperatura. Calcule la presión en el cilindro.

Resp. 5 atm

5.27. El cloro gaseoso se desprende en el ánodo de una celda electrolítica industrial, con una rapidez de 3.65 L/min a 647°C. Al ir a la succión de una bomba se enfría a 63°C. Calcule la rapidez de entrada en la bomba, suponiendo que la presión permaneció constante.

Resp. 1.33 L/min

5.28. Cierta cantidad de hidrógeno está confinada en una cámara de platino con volumen constante. Cuando la cámara se sumerge en un baño de hielo fundido, la presión del gas es 1 000 torr. *a*) ¿Cuál es la temperatura Celsius cuando el manómetro indica una presión absoluta de 100 torr? *b*) ¿Qué presión indicará cuando la cámara se lleve a 100°C?

Resp. *a*) −246°C; *b*) 1 366 torr

5.29. Como el helio gaseoso es un material precioso, el contenido de un pequeño globo de pasajeros se bombeó para almacenarlo durante una reparación general. Por lo general, el globo contiene 18 700 pies^3 de helio a 31°C y 1.00 atm (14.7 lb/pulg^2 o

www.FreeLibros.com

14.7 psi). ¿Cuántos cilindros de acero se necesitan para almacenarlo, si cada uno contiene 2.50 pies^3, a una temperatura constante de almacenamiento de 11°C, y los cilindros son adecuados para 2 000 psi máximo?

Resp. 52 cilindros (respuesta calculada: 51.4 cilindros)

5.30. Un gas a 50°C y 785 torr ocupa 350 mL. ¿Qué volumen ocupará en condiciones normales (TPN)?

Resp. 306 mL

5.31. A continuación se presenta una reacción para producir hidrógeno gaseoso, adecuada para usarla en un vehículo con propulsión por hidrógeno. ¿Qué volumen de H_2 se puede preparar con 1.00 kg de CaH_2, a las condiciones finales de 25°C y 1 atm?

$$CaH_2(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(ac) + 2H_2(g)$$

Resp. 1 160 L

5.32. El gas desprendido en una reacción se recibió en un recipiente como el de la figura 5-7. Su volumen fue 47.3 cm^3 a 752 torr y 26°C. El nivel de Hg en el bulbo estaba 279 mm abajo del que había en el tubo colector. Al día siguiente, se ajustó el bulbo para que los niveles fueran iguales, se dejó reposar una noche y al otro día, con la temperatura de 17°C y la presión de 729 torr, se volvió a medir el volumen del gas. ¿Qué indicación de volumen debe esperarse?

Resp. 29.8 cm^3

5.33. Se recolectan exactamente 500 cm^3 de nitrógeno sobre agua a 25°C y 755 torr. El gas está saturado con vapor de agua. Calcule el volumen de nitrógeno seco en condiciones normales (TPN). La presión de vapor de agua a 25°C es 23.8 torr.

Resp. 441 cm^3

5.34. Un gas seco ocupaba 127 cm^3 en condiciones normales. Si esta misma masa de gas se recolectara sobre agua a 23°C (a una presión total de los gases de 745 torr), ¿qué volumen ocuparía? La presión de vapor de agua a 23°C es 21 torr.

Resp. 145 cm^3

5.35. Una masa de un gas ocupa 0.825 L a −30°C y 556 Pa. ¿Cuál es la presión si el volumen cambia a 1 L y la temperatura a 20°C?

Resp. 553 Pa.

5.36. Un recipiente de presión, de 57.3 L, tiene una válvula de seguridad ajustada para abrirse a 875 kPa. Se espera que una reacción química produzca 472 L de un producto gaseoso en condiciones normales. ¿Se aconsejaría guardar ese gas en el recipiente si la temperatura ambiente puede subir a 105°F?

Resp. No, la presión final podría ser 959 kPa.

5.37. Se trata de identificar un líquido incoloro calentándolo a 100°C y 754 torr, en un matraz de 250 mL parcialmente sellado, para desplazar el aire del matraz con el vapor del líquido, ya que el líquido hierve a unos 65°C. El volumen del matraz es de 271 mL, lo cual se determinó al llenarlo con agua y medir el volumen. La masa del matraz aumentó 0.284 g. ¿Cuál es la masa molecular del líquido desconocido?

Resp. 32 g/mol; el punto de ebullición y la masa molecular son pistas para identificarlo, y podría ser alcohol metílico, CH_3OH.

5.38. La masa molar de un gas se determina fácilmente mediante la su densidad en condiciones normales (vea el problema 6.1). Sin embargo, para una sustancia líquida es necesario medir la densidad del gas a una temperatura elevada y a presión reducida. Calcule la densidad en g/L (es igual que kg/m^3), en condiciones normales, de un gas cuya densidad es 3.45 g/L a 90°C y 638 torr.

Resp. 5.59 g/L

5.39. Se sabe que los aviones tienen menos sustentación en clima caliente que en clima frío. Compare la densidad del aire a 30°C con la de aire en condiciones normales.

Resp. La densidad del aire a 30°C será 0.9 de su densidad en condiciones normales, lo que produce menor sustentación.

5.40. Un recipiente contiene 2.55 g de neón en condiciones normales. ¿Qué masa de neón contendrá a 100°C y 10.0 atm?

Resp. 18.7 g

5.41. Se selecciona tubo de vidrio para construir un letrero de neón, pero el vidrio debe resistir 2.5 atm sin romperse. El diseño del letrero indica el uso de 10.5 g de Ne gaseoso en un volumen total de 6.77 L para todo el letrero. Se espera que la temperatura de funcionamiento llegue a 78°C cuando mucho. ¿Resistirá el vidrio o se debe seleccionar otro tubo?

www.FreeLibros.com

Resp. Este tubo tiene la resistencia suficiente para soportar la presión (se esperan 2.2 atm), pero sin mucho margen de tolerancia. La costumbre en el diseño es que debe preverse la probabilidad de que aumente la presión. Sería prudente usar un tubo más resistente.

5.42. En la cima de una montaña el termómetro marca 10°C y el barómetro indica 700 mm Hg. En la base de la misma montaña, la temperatura es 30°C y la presión es 760 mm Hg. Compare la densidad del aire en la cima con la densidad en la base de la montaña.

Resp. 0.986 en la cima y 1.000 en la base

5.43. En un tubo graduado se recibe un volumen de 95 cm^3 de óxido nitroso a 27°C sobre mercurio. El nivel del mercurio en el interior del tubo está 60 mm por arriba del nivel exterior, cuando el barómetro indica 750 torr. *a*) Calcule el volumen del gas en condiciones normales. *b*) ¿Qué volumen ocuparía el gas a 40°C con una presión barométrica de 745 torr y con el nivel de mercurio del tubo 25 mm por abajo del nivel exterior?

Resp. *a*) 78 cm^3; *b*) 89 cm^3

5.44. A cierta altura, en la atmósfera superior, se estima que la temperatura es −100°C, y que la densidad es sólo la 10^{-9} parte de la de la atmósfera terrestre en condiciones normales. Suponiendo que la composición de la atmósfera sea uniforme, ¿cuál es la presión, en torr, a esta altitud?

Resp. 4.82×10^{-7} torr

5.45. A 0°C, la densidad del nitrógeno a 1 atm es 1.25 kg/m^3. El nitrógeno que ocupaba 1 500 cm^3 en condiciones normales se comprimió a 0°C hasta 575 atm y se observó que el volumen del gas era 3.92 cm^3, violando la ley de Boyle. ¿Cuál es la densidad final de este gas no ideal?

Resp. 478 kg/m^3

546. Un cilindro de un motor automotriz de 8 cilindros tiene 625 mL de volumen máximo. La mezcla de combustible y aire en ese cilindro (presión original 1 atm) se comprime a 85 mL y se enciende. *a*) Si los gases estaban a un volumen máximo a 1 atm, ¿cuál es la presión al comprimirlos, antes de la ignición? *b*) Determine la relación de compresión (relación de volumen).

Resp. *a*) 7.67 atm; *b*) 7.35:1

5.47. Reconsidere el problema 5.46 en forma más realista. La mezcla de combustible y aire entra al motor a 18°C y después de la compresión está a 121°C justo antes del encendido. Si la presión original antes de la compresión es 1 atm, *a*) ¿cuál es la presión justo antes de la ignición? *b*) ¿Sería adecuado el motor diseñado con los parámetros del problema 5.46 para las condiciones de este problema?

Resp. 9.96 atm; *b*) Como en este caso la presión es casi 30% mayor, se aconseja reforzar el cilindro.

5.48. La respiración de una suspensión de levaduras se midió observando la disminución de la presión del gas arriba de ella. Se adaptó el aparato de la figura 5-8 para que el gas estuviera confinado a un volumen constante de 16.0 cm^3 y todo el cambio de presión se debió a la absorción de oxígeno por las células. Se midió la presión con un manómetro, cuyo fluido tenía 1.034 g/cm^3 de densidad. El suministro del líquido era ajustable, de modo que el nivel en la rama cerrada se mantenía constante. Todo el aparato se mantuvo a 37°C. En un periodo de observación de 30 minutos, el fluido en el lado abierto del manómetro bajó 37 mm. Sin tener en cuenta la solubilidad del oxígeno en la suspensión de levadura, calcule la rapidez de consumo de oxígeno por las células, en milímetros cúbicos de O_2, en condiciones normales, por hora.

Resp. 105 mm^3/hr

5.49. Se analizó una mezcla de N_2, NO y NO_2 por absorción selectiva de óxidos de nitrógeno. El volumen inicial de la mezcla fue 2.74 cm^3. Después del tratamiento con agua, donde se absorbió el NO_2, el volumen era 2.02 cm^3. Entonces se agitó una disolución de $FeSO_4$ en agua, con el gas residual, para absorber el NO, y después de ello el volumen fue 0.25 cm^3. Todos los volúmenes se midieron a la misma presión. Sin tomar en cuenta el vapor de agua, ¿cuál fue el porciento en volumen de cada gas en la mezcla original?

Resp. 9.1% N_2; 64.6% NO; 26.3% NO_2

5.50. El HCN puede ser tóxico a una concentración de 150 ppm. *a*) ¿Cuál es la composición porcentual de HCN en el aire a esa concentración? *b*) ¿Cuál es la presión parcial de HCN a esa concentración si la presión total es 1 atm?

Resp. *a*) 0.015% HCN; *b*) 0.00015 atm

www.FreeLibros.com

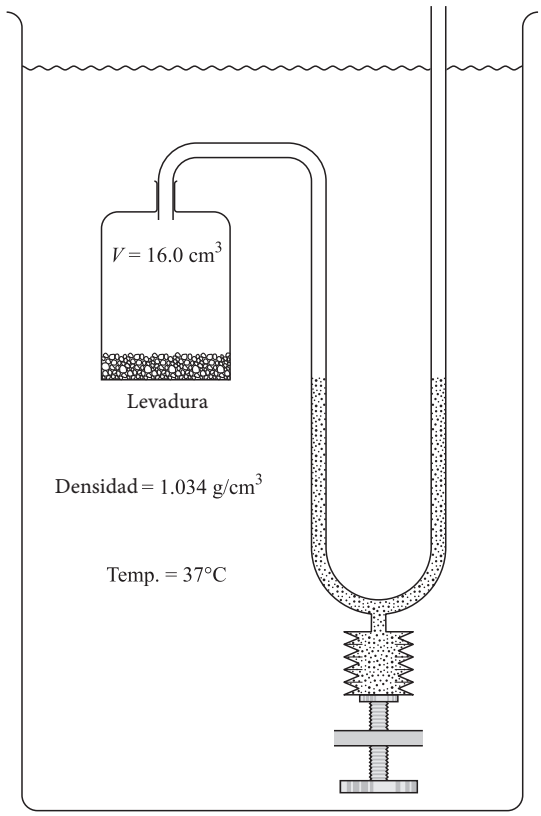


Figura 5-8

5.51. Una pelota de balonmano tiene 60 cm^3 de volumen interno y se llena con aire a una presión de 1.35 atm. Un jugador tramposo llenó una jeringa con aire hasta la marca de 25 cm^3, a 1.00 atm, y lo inyectó en la pelota. Calcule la presión dentro de la pelota alterada, suponiendo que no cambia su volumen.

Resp. 1.77 atm

5.52. Un matraz de 250 mL contenía kriptón a 500 torr. Un matraz de 450 mL contenía helio a 950 torr. Se mezclaron los contenidos de los dos matraces abriendo una válvula que los unía. Suponiendo que todas las operaciones se hicieron a temperatura constante, calcule la presión final y el porciento en volumen de cada gas en la mezcla. No debe tomarse en cuenta el volumen de la válvula.

Resp. 789 torr; 22.6% de Kr y 77.4% de He

5.53. Un tubo de vidrio para vacío se selló en la fábrica a 750°C con una presión de aire residual de 4.5×10^{-7} torr. A continuación se insertó un absorbente metálico de gases para sacar todo el oxígeno (del cual hay 21% en volumen en el aire). ¿Cuál fue la presión final en el tubo, a 22°C?

Resp. 1.03×10^{-7} torr

5.54. La presión de vapor de agua a 80°C es 355 torr. Un recipiente de 100 mL contenía oxígeno saturado con agua a 80°C, y su presión total era 760 torr. El contenido del recipiente se bombeó a un recipiente de 50 mL a la misma temperatura. Suponiendo que no hubo condensación, *a*) ¿cuáles eran las presiones parciales del oxígeno y del vapor de agua? *b*) ¿Cuál fue la presión total en el estado final de equilibrio?

Resp. *a*) 810 torr, 355 torr; *b*) 1 165 torr

5.55. Se recolectó una muestra de un gas en un aparato similar al de la figura 5-7, excepto que el líquido de confinamiento era agua. A 17°C, el volumen del gas fue 67.3 cm^3, la presión barométrica era 723 torr y el nivel del agua en el bulbo estaba

www.FreeLibros.com

210 mm abajo del nivel del tubo de recolección. Más adelante, en ese día, aumentó la temperatura de la habitación a 34°C y el barómetro subió a 741 torr. El técnico ajustó lentamente el bulbo para igualar los niveles. ¿Cuál fue el nuevo volumen indicado? La presión de vapor de agua es 14.5 torr a 17°C, y 39.9 torr a 34°C. La densidad del mercurio es 13.6 veces la del agua.

Resp. 70.4 cm^3

www.FreeLibros.com

LA LEY DE LOS GASES IDEALES Y LA TEORÍA CINÉTICA

6

HIPÓTESIS DE AVOGADRO

La hipótesis de Avogadro establece que *volúmenes iguales de gases bajo las mismas condiciones de temperatura y presión contienen la misma cantidad de moléculas*. Si ése es el caso, 1 L de oxígeno contiene la misma cantidad de moléculas que 1 L de hidrógeno, o de cualquier otro gas. De la misma forma, 1 pie^3 de helio contiene la misma cantidad de moléculas que 1 pie^3 de nitrógeno, o de cualquier otro gas. Naturalmente, esos gases deben medirse bajo las mismas condiciones de temperatura y presión.

La hipótesis de Avogadro se puede aplicar a problemas de las masas relativas de moléculas de dos gases, y si una se conoce, la otra se puede determinar, como se muestra en el ejemplo 1.

EJEMPLO 1 En condiciones normales, 1 L de oxígeno pesa 1.43 g y 1 L de un gas desconocido que, se sabe, contiene carbono y oxígeno (C_xO_y) pesa 1.25 g. Al aplicar la hipótesis de Avogadro se puede establecer que 1 L de C_xO_y contiene la misma cantidad de moléculas que 1 L de O_2 (ambos casos, en condiciones normales). Eso también indica que una molécula de C_xO_y pesa 1.25/1.43 veces lo que una molécula de oxígeno. De acuerdo con la tabla periódica, el O_2 pesa 32 gramos por mol, y entonces se puede calcular la masa del C_xO_y.

$$\frac{1.25\ \text{g/L}}{1.43\ \text{g/L}} \times 32\ \text{g/mol} = 28\ \text{g/mol}$$

Parece como si ese compuesto, C_xO_y, fuera monóxido de carbono (C + O = 12 + 16 = 28 g/mol). Esta técnica se puede aplicar para determinar la masa atómica, en especial la de los elementos más ligeros. Se pueden usar hasta experimentos de densidad de gases, junto con datos de composición química y masas atómicas conocidas, para establecer la masa molecular, lo que permite conocer la fórmula molecular de un gas.

EJEMPLO 2 Un hidruro de silicio, cuya fórmula empírica es SiH_3 (unos 31 g/fórmula empírica), tuvo una densidad aproximada de gas, en condiciones normales, de 2.9 g/L. Al compararlo con el oxígeno, cuya masa molecular y densidad se conocen, la masa molecular del hidruro es:

$$\frac{2.9\ \text{g/L}}{1.43\ \text{g/L}} \times 32\ \text{g/mol} = 65\ \text{g/mol}$$

www.FreeLibros.com

Ésta es la masa molecular aproximada y podría tener un error hasta de 10%. No obstante, el valor tiene la exactitud suficiente para indicar que la fórmula molecular es aproximadamente igual a dos veces la fórmula empírica: Si_2H_6, con una masa molecular de 62 g, y excluye otros múltiplos de la fórmula empírica.

VOLUMEN MOLAR

Si 1 mol de un gas tiene la misma cantidad de moléculas N_A que 1 mol de cualquier otro gas (capítulo 2), y si cantidades iguales de moléculas ocupan volúmenes iguales en condiciones normales (hipótesis de Avogadro), entonces 1 mol de cualquier gas tiene el mismo volumen en condiciones normales que 1 mol de otro gas cualquiera. Este *volumen molar* estándar tiene el valor de 22.414 L.

Una nota precautoria: naturalmente, en la hipótesis de Avogadro y en las leyes de los gases se supone que todos los gases son ideales. Los gases reales no son precisamente gases ideales; el volumen molar en condiciones normales suele ser un poco menor que los 22.414 L mencionados aquí. En el resto de este capítulo se redondeará el valor a 22.4 L/mol y se usará para todos los gases; si no se indica otra cosa, todos los gases serán ideales.

LEY DE LOS GASES IDEALES

Si se retoma la ley combinada de los gases (capítulo 5), y se sustituyen las condiciones normales en ella para 1 mol de gas, se puede usar el subíndice cero para indicar específicamente las condiciones normales:

$$\frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{(1\text{ atm})(22.4\text{ L/mol})}{273\text{ K}} = 0.0821\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \quad \text{o bien} \quad 0.0821\text{ L}\cdot\text{atm}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Con este cálculo se obtiene la *constante universal de los gases, R*. Si se estuviera manejando más de 1 mol de un gas ideal en condiciones normales, el volumen del gas sería n veces mayor. La relación se puede expresar como $PV/T = nR$, o bien,

$$PV = nRT, \quad \text{donde} \quad P \text{ está en atm; } V\text{, en litros; } n\text{, en moles; } T\text{, en kelvins.}$$

Tal relación es la *ley de los gases ideales* y es de suma importancia conocer la ley y el valor de R. Cuando se usan unidades del SI para P y V (pascales y metros cúbicos), entonces se debe usar:

$$R = 8.3145\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{o bien} \quad R = 8.3145\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

La masa, en gramos, del gas presente, se obtiene con:

$$w = n\mathsf{M}, \quad \text{donde} \quad \mathsf{M} \text{ es la masa molar, en g/mol;}$$

o bien con:

$$w = dV, \quad \text{donde} \quad d \text{ es la densidad del gas, en g/L, y } V \text{ está en litros.}$$

Al sustituir los términos anteriores se obtiene una forma alternativa de la ley de los gases ideales:

$$PV = nRT \quad \text{se transforma} \quad PV = \left(\frac{w}{\mathsf{M}}\right)RT$$

y con otra sustitución,

$$P = \left(\frac{d}{\mathsf{M}}\right)RT$$

Para un gas ideal, V es proporcional a n cuando P y T son constantes. Eso quiere decir que el concepto de porciento (o fracción) en volumen que se describió en el problema 5.12 se puede reemplazar por porcentaje molar o por la fracción molar. Se presume que cada gas ocupa todo el volumen de la mezcla, pero está a su propia presión parcial.

www.FreeLibros.com

RELACIONES DE VOLUMEN DE GASES, A PARTIR DE ECUACIONES

Una ecuación química representa la relación entre reactivos y productos, mediante una relación numérica expresada por los coeficientes asociados a los participantes. Los coeficientes se pueden interpretar como los indicadores de la cantidad de moléculas o de moles de materiales que intervienen, pero también representan los volúmenes de los participantes que son gases, suponiendo una temperatura y una presión (T y P) constantes. Un ejemplo de estas relaciones es el siguiente:

$4NH_3(gas) + 3O_2(gas) \rightarrow 2\,N_2(gas) + 6H_2O(gas)$			
4 moléculas	3 moléculas	2 moléculas	6 moléculas
4 moles	3 moles	2 moles	6 moles
4 volúmenes	3 volúmenes	2 volúmenes	6 volúmenes
4×22.4 L	3×22.4 L	2×22.4 L	6×22.4 L
4 galones	3 galones	2 galones	6 galones
4 pies^3	3 pies^3	2 pies^3	6 pies^3

La interpretación de las relaciones entre el agua y las demás sustancias sólo es válida si el agua también es un gas (vapor) en las condiciones de temperatura y presión especificadas. En condiciones normales, el agua se condensaría para formar un líquido (o podría ser sólido) y su volumen sería muy pequeño en comparación con su volumen en estado gaseoso, y se podría ignorar. De este modo, en condiciones normales, con el agua líquida o sólida, los 7 volúmenes de reactivos sólo generarían 2 volúmenes de productos (el volumen del agua se podría ignorar).

ESTEQUIOMETRÍA DE GASES CON MASAS

Hay circunstancias en las que el peso es un factor importante (ejemplo 3), pero en los cálculos con gases pueden estar en función de los volúmenes de los gases implicados. La conversión del volumen de un gas a su masa se hace por medio de la cantidad de moles. Los métodos que se usan para llegar a las soluciones de estos problemas son como los del capítulo 4, excepto que la cantidad de moles convertidas en masa (g, lb, etc.) debe determinarse a partir del volumen, la temperatura y la presión de los gases.

EJEMPLO 3 El dióxido de carbono se puede eliminar del aire recirculado en una nave espacial, haciéndolo pasar por hidróxido de litio.

$$2LiOH(s) + CO_2(g) \rightarrow Li_2CO_3(s) + H_2O(g)$$

Calcule la cantidad de gramos de LiOH consumidos en la reacción anterior cuando se hacen pasar por LiOH 100 L de aire que contienen 1.20% de CO_2 a 29°C y 776 torr.

Es importante observar que los cálculos se vinculan con las ecuaciones escritas y balanceadas en forma correcta. La ecuación establece las relaciones entre los participantes que se necesitan para llegar a la solución.

$$n_{CO_2} = \frac{(0.0120)(100\,\text{L})\left(\dfrac{776\,\text{torr}}{760\,\text{torr/atm}}\right)}{\left(0.0821\dfrac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(302\,\text{K})}\ 0.0494\ \text{mol de}\ CO_2$$

$$n_{LiOH} = 2(n_{CO_2}) = 2(0.0494\,\text{mol}) = 0.0988\ \text{mol de LiOH}$$

$$\text{Masa de LiOH} = (0.0988\,\text{mol LiOH})\left(23.9\frac{\text{g LiOH}}{\text{mol LiOH}}\right) = 2.36\text{g de LiOH}$$

HIPÓTESIS BÁSICAS DE LA TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

Es posible deducir la ley de los gases ideales a partir de principios teóricos, estableciendo algunas hipótesis acerca de la naturaleza de los gases y el significado de la temperatura. La deducción se puede encontrar en cualquier libro de fisicoquímica.

www.FreeLibros.com

Las hipótesis básicas que se contemplan son las siguientes:

1. Un gas consiste en una cantidad muy grande de moléculas que están en movimiento aleatorio constante. Una molécula es extremadamente pequeña y ni siquiera se puede ver. La presión se debe a la fuerza de los choques de las moléculas contra una superficie, que puede ser las paredes del recipiente o el diafragma de un manómetro con que se mide la presión.
2. Los choques entre moléculas o entre una molécula y una superficie inerte son perfectamente elásticos. Eso quiere decir que rebotan entre sí, sin perder energía cinética.
3. No se ejercen fuerzas entre moléculas, si no es a través de los choques. Por consiguiente, entre los choques, una molécula recorre una línea recta a velocidad constante.
4. La energía cinética promedio, por molécula de gas $(\frac{1}{2}mu^2)_{\text{prom}}$, es independiente de la naturaleza del gas y está en relación directa con la temperatura. En este caso, se define la energía cinética con la fórmula física acostumbrada, en función de la masa m de la molécula y la velocidad u de la molécula. Esta afirmación se puede considerar una definición más exacta de temperatura, que la cualitativa presentada en el capítulo 1. En la tabla 6.1 se presenta una lista de algunas unidades frecuentes de energía.

Tabla 6-1 Algunas unidades comunes de energía

Unidad	Símbolo de la unidad	Definición
joule (SI)	J	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} = N \cdot m$
caloría	cal	4.184 J
kilocaloría	kcal	10^3 cal
Caloría (en nutrición)	Cal	10^3 cal
Unidad térmica británica	Btu	252 cal = 1 054 J*

*Definición aproximada.

PREDICCIONES DE LA TEORÍA CINÉTICA

a) Un argumento mecánico basado en las hipótesis 1, 2 y 3 anteriores demuestra que, para un gas formado por N moléculas,

$$PV = \frac{2}{3}N\left[\left(\frac{1}{2}mu^2\right)_{\text{prom}}\right]$$

b) Mediante la hipótesis 4, se estima que la distribución de velocidades en el conjunto de moléculas tiene la forma matemática llamada distribución de *Maxwell-Boltzmann*. La figura 6-1 es la distribución en el hidrógeno y muestra las gráficas de la fracción de moléculas que tienen velocidades cercanas a cierto valor, u, y en función de u en dos temperaturas diferentes. La *velocidad más probable*, u_{mp}, es la velocidad máxima para ese conjunto de condiciones. Es ligeramente menor que la velocidad promedio. Otra velocidad, ligeramente mayor que u_{prom}, es la *raíz de la velocidad cuadrática media*, u_{rms}, que se define como la velocidad para la cual la energía cinética de una molécula sería igual a la energía cinética promedio de toda la muestra, y se representa como:

$$\frac{1}{2}m(u_{\text{rms}})^2 = \left(\frac{1}{2}mu^2\right)_{\text{prom}}$$

Para la distribución de Maxwell-Boltzmann, tomando en cuenta que la potencia 1/2 es igual a la raíz cuadrada:

$$u_{\text{mp}} = \left(\frac{2RT}{\mathsf{M}}\right)^{1/2} \qquad u_{\text{prom}} = \left(\frac{8RT}{\pi\,\mathsf{M}}\right)^{1/2} \qquad u_{\text{rms}} = \left(\frac{3RT}{\mathsf{M}}\right)^{1/2}$$

www.FreeLibros.com

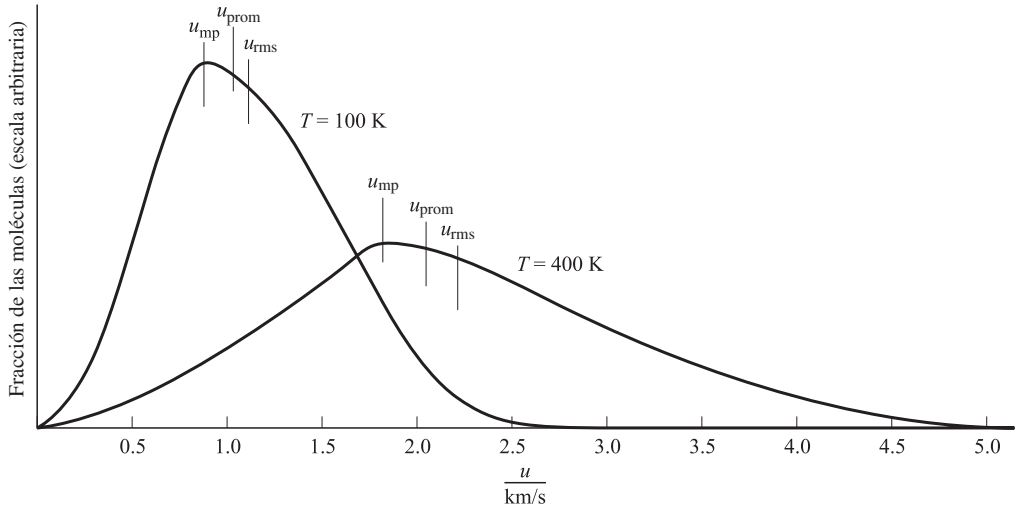


Figura 6-1

c) De acuerdo con los resultados de *a*) y *b*), y usando $N = nN_A$ y $N_A m = \mathsf{M}$, *se puede deducir la ley de los gases ideales.*

$$PV = \frac{2N}{3}\left(\frac{mu_{rms}^2}{2}\right) = \frac{2nN_A}{3}\left(\frac{3mRT}{2\mathsf{M}}\right) = nRT$$

La concordancia de esta ecuación con la que se determinó empíricamente (en el laboratorio) para la ley de los gases ideales da validez a la importante definición de la temperatura en la hipótesis 4 anterior.

d) La frecuencia de los choques moleculares con determinada área de la pared del recipiente se determina con:

$$Z = \frac{N_A P}{(2\pi\,\mathsf{M}RT)^{1/2}} \qquad \text{o bien} \qquad Z = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi\,\mathsf{M}RT}}$$

Imagine un orificio pequeño en el recipiente. La rapidez con la que el gas pasa por él (efunde) hacia el vacío es exactamente igual a la frecuencia de colisiones de las moléculas contra una parte de la pared del tamaño del orificio. Eso quiere decir que la ecuación inmediata anterior se puede usar para describir las velocidades de efusión de dos gases a la misma presión y temperatura, con la relación:

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \left(\frac{\mathsf{M}_2}{\mathsf{M}_1}\right)^{1/2} \qquad \text{o bien} \qquad \frac{Z_1}{Z_2} = \sqrt{\frac{\mathsf{M}_2}{\mathsf{M}_1}}$$

donde M es la masa molar. Esto explica la *ley de Graham de la efusión*, que es la determinación experimental de que las velocidades de efusión de los gases a presiones y temperaturas iguales son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas (potencia 1/2) de sus densidades. Eso también se puede enunciar en función de densidades de gases, porque la densidad de un gas es proporcional a su masa molar.

e) La relación inversa descrita en *d*) también se aplica en las áreas de *difusión, conducción térmica* y *flujo no turbulento*, aunque en esos fenómenos la teoría no es tan exacta como en la ley de Graham de la efusión. Una razón de la variación respecto a la teoría es que debe hacerse una consideración de la naturaleza de las colisiones intermoleculares, que es un proceso que interviene en cierto modo en la comprensión del comportamiento no ideal de los gases. Aunque la relación es más exacta para la efusión, se planteará la hipótesis, en este libro, de que las velocidades relativas de difusión de dos gases son inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus masas molares.

www.FreeLibros.com

PROBLEMAS RESUELTOS

VOLÚMENES Y MASAS MOLARES DE GASES

6.1. Determine la masa molar aproximada de un gas si 560 cm^3 de él pesan 1.55 g en condiciones normales.

$$PV = nRT \qquad \text{y} \qquad n = \frac{g_{\text{muestra}}}{\mathsf{M}} \qquad \text{da como resultado} \qquad PV = \frac{g_{\text{muestra}}}{\mathsf{M}}RT$$

$$\mathsf{M} = \frac{g_{\text{muestra}}RT}{PV} = \frac{(1.55\,\text{g})\left(0.0821\dfrac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(273\,\text{K})}{(1\,\text{atm})(0.560\,\text{L})} = 62.0\,\text{g/mol}$$

Método alternativo

Masa molar = peso de 1 L en condiciones normales × número de litros por mol, en condiciones normales

$$\text{Masa molar} = \left(\frac{1.55\,\text{g}}{0.560\,\text{L}}\right)(22.4\,\text{L/mol}) = 62.0\,\text{g/mol}$$

Naturalmente, el segundo método es más rápido, pero se debe contar con los datos en condiciones normales, y la conversión definitivamente haría más lento el proceso.

6.2. A 18°C y 765 torr, 1.29 L de un gas pesa 2.71 g. Calcule la masa molar aproximada del gas.

Este problema se parece al 6.1 y se presenta para mostrar un método diferente. Primero, se convierten los datos del gas en moles.

$$PV = nRT \quad \text{se organiza como} \quad n = \frac{PV}{RT} \qquad \text{y} \qquad P = \frac{765}{760}\,\text{atm}; \qquad T = (18 + 173)\text{K} = 291\,\text{K}$$

$$n = \frac{\left(\dfrac{765}{760}\text{atm}\right)(1.29\,\text{L})}{\left(0.0821\dfrac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(291\,\text{K})} = 0.0544\,\text{mol}$$

Con esta información, $n = 0.0544$ mol, y con el tamaño de la muestra, 2.71 g, se resuelve el problema.

$$\mathsf{M} = \frac{2.71\,\text{g}}{0.0544\,\text{mol}} = 49.8\,\text{g/mol}$$

Observe que $\dfrac{(\text{L atm})}{(\text{mol K})}$ se usa como unidades de R. Una alternativa frecuente es $\text{L} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

6.3. Determine el volumen ocupado por 4.0 g de oxígeno en condiciones normales (la masa molar del O_2 es 32).

El volumen de 4.0 g de O_2 en condiciones normales = cantidad de moles en 4.0 g de O_2 × volumen molar estándar.

$$V = \left(\frac{4.0\,\text{g}}{32\,\text{g/mol}}\right)(22.4\,\text{L/mol}) = 2.8\,\text{L}$$

6.4. ¿Qué volumen ocuparían 15.0 g de Ar a 90°C y 735 torr?

$$V = \frac{g_{\text{muestra}}RT}{\mathsf{M}P} = \frac{(15.0\,\text{g})\left(0.0821\dfrac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(363\,\text{K})}{(39.9\,\text{g/mol})\left(\dfrac{735}{760}\,\text{atm}\right)} = 11.6\,\text{L}$$

www.FreeLibros.com

6.5. Calcule la densidad aproximada del metano, CH_4, a 20°C y 5.00 atm. La masa molar del metano es 16.0.

$$PV = \left(\frac{g_{\text{muestra}}}{\mathsf{M}}\right)RT \qquad \text{se transforma en} \quad P = \left(\frac{g_{\text{muestra}}}{V\mathsf{M}}\right)RT = \left(\frac{D}{\mathsf{M}}\right)RT$$

Se organiza la ecuación como sigue:

$$D = \frac{\mathsf{M}P}{RT} = \frac{(16.0\,\text{g/mol})(5.00\,\text{atm})}{\left(0.0821\dfrac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(293\,\text{K})} = 3.33\,\text{g/L}$$

Método alternativo

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa de 1 mol}}{\text{volumen de 1 mol}} = \frac{16.0\,\text{g}}{(22.4\,\text{L})\left(\dfrac{1.00\,\text{atm}}{5.00\,\text{atm}}\right)\left(\dfrac{293\,\text{K}}{273\,\text{K}}\right)} = 3.33\,\text{g/L}$$

6.6. El aire seco está formado por aproximadamente 21% de O_2, 78% de N_2 y 1% de Ar, en moles. *a*) ¿Cuál es la masa molar promedio (es decir, "aparente") del aire seco? *b*) Calcule la densidad del aire seco en condiciones normales.

a) Una mol de aire contiene 0.21 mol de O_2, 0.78 mol de N_2 y 0.01 mol de Ar. Al incorporar las masas moleculares se puede determinar la masa aparente de un mol de aire seco.

$$(0.21\,\text{mol}\,O_2)\left(32.0\frac{\text{g}\,O_2}{\text{mol}\,O_2}\right) + (0.78\,\text{mol}\,N_2)\left(28.0\frac{\text{g}\,N_2}{\text{mol}\,N_2}\right) + (0.01\,\text{mol Ar})\left(39.95\frac{\text{g Ar}}{\text{mol Ar}}\right) = 29\,\text{g de aire}$$

b) La masa de 22.4 L de un gas en condiciones normales (suponiendo que es aire seco) es su masa molar.

$$D = \frac{\text{masa molar}}{\text{volumen molar}} = \frac{29\,\text{g}}{22.4\,\text{L}} = 1.29\,\text{g/L}$$

6.7. Un compuesto orgánico tuvo el siguiente análisis: C = 55.8%, H = 7.03% y O = 37.2%. Se evaporó una mezcla de 1.500 g y se vio que el vapor ocupaba 530 cm^3 a 100°C y 740 torr. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

La masa molar aproximada, calculada con los datos de densidad del gas, es 89 g/mol. La fórmula empírica, calculada con los datos de composición porcentual, es C_2H_3O, con la unidad de masa por fórmula empírica igual a 43.0. La masa molar exacta debe ser (2)(43) = 86.0 g/mol, porque es el único múltiplo de 43.0 (múltiplo entero) que se acerca razonablemente a la fórmula molecular aproximada de 89 g/mol. La molécula debe ser el equivalente a 2 fórmulas empíricas: C_4H_6O.

Método alternativo
Se puede usar la composición porcentual de cada componente, junto con la masa molecular de 89 g/mol, para determinar los moles de átomos de cada elemento en el compuesto.

$$n(\text{C}) = \frac{(0.558)(89\,\text{g})}{12.0\,\text{g/mol}} = 4.1 \qquad n(\text{H}) = \frac{(0.0703)(89\,\text{g})}{1.01\,\text{g/mol}} = 6.2 \qquad n(\text{O}) = \frac{(0.372)(89\,\text{g})}{16.0\,\text{g/mol}} = 2.1$$

Estas cantidades son números aproximados de átomos en la molécula, y las pequeñas desviaciones de los valores se deben a la naturaleza *aproximada* de la medición de la masa molar. La fórmula molecular, $C_4H_6O_2$, se obtiene sin pasar por la evaluación intermedia de una fórmula empírica.

6.8. En el laboratorio se usan las bombas de difusión de mercurio para producir alto vacío. En general, se intercalan trampas frías entre la bomba y el sistema en el que se hace vacío. Las trampas causan la condensación del vapor de mercurio, lo que evita su difusión de regreso al sistema. La presión máxima de mercurio que puede existir en el sistema es la presión de vapor de mercurio a la temperatura de la trampa fría. Calcule la cantidad de

www.FreeLibros.com

moléculas de vapor de mercurio por unidad de volumen, cuando la trampa fría se mantiene a $-120°C$. La presión de vapor de mercurio a esta temperatura es 10^{-16} torr.

$$\text{Moles por litro} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = \frac{(10^{-16}/760)\,\text{atm}}{\left(0.0821\,\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(153\,\text{K})} = 1.0 \times 10^{-20}\,\text{mol/L}$$

Moléculas/L $= (1.0 \times 10^{-20}$ mol/L$)(6.0 \times 10^{23}$ moléculas/mol$) = 6 \times 10^3$ moléculas/L, o bien 6 moléculas/mL

REACCIONES CON GASES

En cada uno de los cuatro problemas de esta sección, todos los gases se miden a la misma temperatura y presión.

6.9. *a*) ¿Qué volumen de hidrógeno se combinará con 12 L de cloro para formar cloruro de hidrógeno? *b*) ¿Qué volumen de cloruro de hidrógeno se formará?

Se debe escribir una ecuación balanceada para este problema, y es la siguiente:

$$H_2(gas) + Cl_2(gas) \rightarrow 2HCl(gas)$$

a) La ecuación indica que 1 molécula (o mol) de H_2 reacciona con 1 molécula (o mol) de Cl_2 para formar 2 moléculas (o moles) de HCl. De acuerdo con la hipótesis de Avogadro, cantidades iguales de moléculas de *gases* bajo las mismas condiciones de temperatura y presión ocupan volúmenes iguales. Por consiguiente, la ecuación indica también que 1 volumen de H_2 reacciona con 1 volumen de Cl_2 para formar 2 volúmenes de HCl. Por tanto, el volumen de H_2 que se combinará con 12 L de Cl_2 es de 12 L.

b) Como en la reacción se usan 12 L de Cl_2, y atendiendo el planteamiento lógico en la parte *a*), entonces se forman 2×12 L $= 24$ L de HCl.

6.10. *a*) ¿Qué volumen de hidrógeno reaccionará con 6 pies^3 de nitrógeno para formar amoniaco? *b*) ¿Qué volumen de amoniaco se producirá?

$$N_2(gas) + 3H_2(gas) \rightarrow 2NH_3(gas)$$

a) Si se aplica la hipótesis de Avogadro como en 6.9*a*), dado que 1 volumen de nitrógeno (6 pies^3) requiere 3 volúmenes de hidrógeno para la reacción completa, entonces 3 volúmenes $\times$ 6 pies^3/volumen $= 18$ pies^3 de hidrógeno.

b) Con un volumen de nitrógeno se forman 2 volúmenes de amoniaco. Por consiguiente, 6 pies^3 de nitrógeno formarán $2 \times 6 = 12$ pies^3 de amoniaco gaseoso.

6.11. Se mezclan 64 litros de NO con 40 L de O_2 y se dejan reaccionar. ¿Cuál es el volumen total de gas presente después de terminar la reacción?

$$2NO(gas) + O_2(gas) \rightarrow 2NO_2(gas)$$

La ecuación indica que el volumen de oxígeno necesario es la mitad del volumen de NO ($2NO{:}O_2$), $\frac{1}{2}(64) = 32$ L de O_2, por tanto $(40 - 32)$ L de $O_2 = 8$ L de O_2 que están en exceso. También la ecuación indica que el volumen de NO_2 formado es igual al volumen de NO que reacciona ($2NO{:}2NO_2$). El volumen final es: 0 L de NO + 8 L de O_2 + 64 L de $NO_2 = 72$ L de gas.

6.12. *a*) ¿Qué volumen de O_2 en condiciones normales se requiere para la combustión completa de 1 mol de disulfuro de carbono, CS_2? *b*) ¿Qué volúmenes de CO_2 y SO_2 se producen (también en condiciones normales)?

$$CS_2(líquido) + 3O_2(gas) \rightarrow CO_2(gas) + 2SO_2(gas)$$

a) En condiciones normales, 1 mol de gas ocupa 22.4 litros. Como se requieren 3 moles de oxígeno para la combustión de 1 mol de disulfuro de carbono,

Para el oxígeno usado: (3 mol de gas)(22.4 L/mol de gas) $= 67.2$ L de O_2

www.FreeLibros.com

b) De la misma manera que en *a*),

Para el dióxido de carbono producido: (1 mol de gas)(22.4 L/mol de gas) = 22.4 L de CO_2

Para el dióxido de azufre producido: (2 mol de gas)(22.4 L/mol de gas) = 44.8 L de SO_2

6.13. ¿Cuántos litros de oxígeno, en condiciones normales, pueden obtenerse si se calientan 100 g de clorato de potasio?

$$\underset{2\text{ moles}}{2KClO_3(sólido)} \rightarrow 2KCl(sólido) + \underset{3\text{ moles}}{3O_2(gas)}$$

Método molar

Observe que la ecuación indica que 2 moles de $KClO_2$ producen 3 moles de O_2. Como en los capítulos anteriores, el símbolo *n* representa el número de moles y M la masa molecular.

$$n(KClO_3) = \frac{g_{\text{muestra}}}{M} = \frac{100\text{ g}}{122.6\text{ g/mol}} = 0.816\text{ mol de } KClO_3$$

$$n(O_2) = \frac{3}{2}n(KClO_3) = \frac{3}{2}(0.816) = 1.224\text{ mol de } O_2$$

Método alternativo

La ecuación indica que 2 moles de $KClO_3$, 2(122.6) = 245.2 g, producen 3 volúmenes molares de O_2, 3(22.4) = 67.2 L. Entonces, en condiciones normales,

	245.2 g $KClO_3$	produce	67.2 L O_2
	1 g $KClO_3$	produce	$\frac{67.2}{245.2}$ L O_2
y	100 g $KClO_3$	produce	$100\left(\frac{67.2}{245.2}\text{ L}\right) = 27.4\text{ L de } O_2$

Observe que en ninguno de los métodos se requieren cálculos donde intervenga la *masa* del oxígeno formado.

6.14. ¿Qué volumen de oxígeno puede obtenerse con la descomposición de 100 g de $KClO_3$? En este experimento se mantienen las condiciones de 18°C y 750 torr.

Este problema es igual al problema 6.13, pero se debe volver a calcular el volumen del oxígeno para condiciones diferentes a las condiciones normales (TPN).

$$\text{Volumen a } 18^\circ\text{C y } 750\text{ torr} = (27.4\text{ L})\left[\frac{(273+18)\text{ K}}{273\text{ K}}\right]\left(\frac{760\text{ torr}}{750\text{ torr}}\right) = 29.6\text{ L de } O_2$$

Método alternativo

Cuando no se indican condiciones normales, el volumen se puede calcular directamente con los moles.

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1.224\text{ mol})\left(0.0821\ \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(291\text{ K})}{\frac{750}{760}\text{ atm}} = 29.6\text{ L de } O_2$$

6.15. ¿Cuántos gramos de zinc en polvo deben reaccionar con ácido sulfúrico para obtener 500 cm^3 (0.5 L) de hidrógeno a 20°C y 770 torr?

$$Zn(sólido) + H_2SO_4(ac) \rightarrow ZnSO_4(ac) + H_2(gas)$$

A partir de la *ley de los gases ideales* se calcula la cantidad de moles de hidrógeno gaseoso producidos, como sigue:

$$n(H_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{\left(\frac{770}{760}\text{ atm}\right)(0.500\text{ L})}{\left(0.0821\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(293\text{ K})} = 0.0211\text{ mol } H_2$$

www.FreeLibros.com

Ya se puede aplicar el análisis dimensional (método del factor unitario) para llegar a la respuesta del problema, usando la relación molar (1Zn:1H_2) de la ecuación balanceada.

$$0.0211\,\text{mol H}_2 \times \frac{1\,\text{mol Zn}}{1\,\text{mol H}_2} \times \frac{65\,\text{g Zn}}{1\,\text{mol Zn}} = 1.38\,\text{g Zn}$$

6.16. Una muestra de gas natural contiene 84% de CH_4, 10% de C_2H_6, 3% de C_3H_8 y 3% de N_2, todos ellos determinados como porciento en volumen. Si se pudiera usar una serie de reacciones catalíticas para convertir todos los átomos de carbono del gas en butadieno, C_4H_6, con 100% de eficiencia, ¿cuánto butadieno se podría preparar a partir de 100 g de gas natural?

El problema comienza como una aplicación de volumen molar. Si se tuvieran 100 moles de la mezcla, entonces se tendrían 84 moles de CH_4, 10 moles de C_2H_6, 3 moles de C_3H_8 y 3 moles de N_2. Se puede calcular la cantidad de gas natural en 100 moles de la mezcla a partir de los pesos moleculares.

$$\begin{aligned}\text{100 moles de mezcla} &= 84\,\text{mol CH}_4\left(16\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) + 10\,\text{mol C}_2\text{H}_6\left(30\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) + 3\,\text{mol C}_3\text{H}_8\left(44\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) + 3\,\text{mol N}_2\left(28\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)\\ &= 1\,860\,\text{g de mezcla de gas natural}\end{aligned}$$

La cantidad de moles de carbono en 100 moles de la mezcla es 84(1) + 10(2) + 3(3) + 3(0) = 113 moles de C. Como 4 moles de C producen 1 mol de C_4H_6, cuyo peso es 54 g, entonces 113 moles de C producen:

$$\left(\frac{113}{4}\,\text{mol}\right)(54\,\text{g/mol}) = 1\,530\,\text{g de C}_4\text{H}_6$$

Entonces

$$1\,860\,\text{g de gas natural producen } 1\,530\,\text{g de C}_4\text{H}_6$$

y

$$100\,\text{g de gas natural producen } \frac{100}{1\,860}(1\,530\,\text{g}) = 82\,\text{g C}_4\text{H}_6$$

6.17. Se realizó una combustión de SO_2 abriendo una válvula que conectaba dos cámaras separadas. Una de las cámaras tiene 2.125 L de volumen y está llena con SO_2 a 0.750 atm. La segunda cámara presenta un volumen de 1.500 L y está llena con O_2 a 0.500 atm. La temperatura de ambas es 80°C. *a*) ¿Cuál fue la fracción molar de SO_2 en la mezcla, la presión total y las presiones parciales? *b*) Si la mezcla se hiciera pasar a través de un catalizador que promoviera la formación de SO_3, y después se regresara a los dos recipientes originales, ¿cuáles serían las fracciones molares en la mezcla final?, y ¿cuál la presión total final? Suponga que la temperatura final es 80°C y que se completó la conversión de SO_2 hasta donde alcanzó el O_2.

a)

$$n(\text{SO}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.750\,\text{atm})(2.125\,\text{L})}{\left(0.0821\,\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(353\,\text{K})} = 0.0550\,\text{mol de SO}_2$$

$$n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.500\,\text{atm})(1.500\,\text{L})}{\left(0.0821\,\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(353\,\text{K})} = 0.0259\,\text{mol de O}_2$$

Cada fracción molar se calcula al dividir la cantidad de moles del componente entre la cantidad total de moles en la mezcla. Sea *X* el símbolo de fracción molar.

$$X(\text{SO}_2) = \frac{n(\text{SO}_2)}{n(\text{SO}_2) + n(\text{O}_2)} = \frac{0.0550\,\text{mol}}{(0.0550 + 0.259)} = \frac{0.0550}{0.0809} = 0.680$$

$$X(\text{O}_2) = \frac{0.0259}{0.0809} = 0.320$$

Observe que la fracción molar es adimensional (sin unidades) y que la suma de las fracciones molares es igual a 1.

www.FreeLibros.com

La presión total antes de la reacción se puede calcular usando el volumen total (2.125 L + 1.500 L = 3.625 L) y la cantidad total de moles, $n = 0.0809$ mol.

$$P_{\text{total}} = \frac{nRT}{V} = \frac{(0.0809\,\text{mol})\left(0.0821\,\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(353\,\text{K})}{3.625\,\text{L}} = 0.647\,\text{atm}$$

Al conocer la presión total se calcula la presión parcial de cada sustancia (X) en la mezcla, multiplicando las fracciones molares respectivas (X) por la presión total. Esta afirmación se puede demostrar con:

$$\frac{P(\text{X})}{P_{\text{total}}} = \frac{n(\text{X})RT/V}{nRT/V} = \frac{n(\text{X})}{n} = x(\text{X}) \qquad \text{y} \qquad P(\text{X}) = x(\text{X})P_{\text{total}}$$

entonces

$$P(\text{SO}_2) = X(\text{SO}_2) \times P_{\text{total}} = (0.680)(0.647\,\text{atm}) = 0.440\,\text{atm de SO}_2$$

$$P(\text{O}_2) = X(\text{O}_2) \times P_{\text{total}} = (0.320)(0.647\,\text{atm}) = 0.207\,\text{atm de O}_2$$

La suma de las presiones parciales, claro está, debe ser igual a la presión total.

b) La ecuación química que se necesita para la reacción en esta parte del problema es:

$$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$$

Todas las sustancias son gases en las condiciones experimentales. La cantidad de moles de oxígeno necesario es igual a la mitad de la cantidad de moles de dióxido de azufre, pero en este experimento había 0.0259 mol de O_2, menos de la mitad de los moles de SO_2 (0.0550 mol de SO_2). Eso quiere decir que el oxígeno es el reactivo limitante y que hay un exceso de dióxido de azufre. Se usa la cantidad de moles de O_2 para calcular la cantidad de moles de SO_2 usado.

$$n(\text{O}_2) = 0.0259\,\text{mol O}_2$$

$$n(\text{SO}_2)\text{ usado } = 2 \times n(\text{O}_2) = \left(2\frac{\text{mol SO}_2\text{ usado}}{\text{mol O}_2}\right)(0.0259\,\text{mol O}_2) = 0.0518\,\text{mol de SO}_2\text{ usado (requerido)}$$

La cantidad de producto, SO_3, será la misma cantidad que la de SO_2 usado, de acuerdo con la ecuación balanceada. Por consiguiente, la cantidad de SO_3 producido será 0.0518 mol, suponiendo que la reacción tiene 100% de eficiencia. Habría 0.0032 mol de SO_2 en exceso (0.0550 original − 0.0518 usado).

Las cantidades de gases al terminar la reacción (suponiendo 100% de eficiencia) son 0.0032 mol de SO_2, 0 mol de O_2 y 0.0518 mol de SO_3. Con esta información se calculan, de la manera siguiente, las fracciones molares de cada uno.

$$X(\text{SO}_2) = \frac{n(\text{SO}_2)}{n(\text{SO}_2) + n(\text{SO}_3)} = \frac{0.0032\,\text{mol}}{(0.0032 + 0.0518)\,\text{mol}} = \frac{0.0032\,\text{mol}}{0.0550\,\text{mol}} = 0.058$$

$$X(\text{SO}_3) = \frac{n(\text{SO}_3)}{n(\text{SO}_2) + n(\text{SO}_3)} = \frac{0.0518\,\text{mol}}{(0.0032 + 0.0518)\,\text{mol}} = \frac{0.0518\,\text{mol}}{0.0550\,\text{mol}} = 0.942$$

La presión total final se calcula de acuerdo con la cantidad total de moles al terminar la reacción.

$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}RT}{V} = \frac{(0.0550\,\text{mol})\left(0.0821\,\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}\right)(353\,\text{K})}{3.625\,\text{L}} = 0.440\,\text{atm}$$

Por otra parte, si se observara que de acuerdo con la ecuación química la cantidad de SO_3 producido es igual (en moles) a la de SO_2 usado, también se podría ver que la presión *total* final es la misma que la presión *parcial* inicial de SO_2. Esto se debe a que los únicos gases presentes al terminar la reacción son SO_2 (cantidad en exceso) y SO_3. Además, la cantidad de SO_3 producido es exactamente igual (en moles) a la cantidad de SO_2 usado; no hay cambio en los moles totales de gas presente antes y después de la reacción. La diferencia en la presión final se debe al agotamiento del oxígeno; eso quiere decir que la presión total habrá bajado de acuerdo con la cantidad de oxígeno consumido.

www.FreeLibros.com

TEORÍA CINÉTICA

6.18. *a*) Demuestre cómo se puede deducir el valor de R, $8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$, en $\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}$ a partir de su valor en unidades del SI. *b*) Exprese R en función de calorías.

a)
$$R = 8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 8.3145 \frac{\text{N m}}{\text{mol K}}$$

$$R = \left(8.3145 \frac{\text{N m}}{\text{mol K}}\right)\left(\frac{1 \text{ atm}}{1.013 \times 10^5 \text{N} \cdot \text{m}^{-2}}\right)\left(\frac{10^3 \text{dm}^3}{1 \text{ m}^3}\right)\left(\frac{1 \text{ L}}{1 \text{ dm}^3}\right) = 0.0821 \frac{\text{L atm}}{\text{mol K}}$$

b)
$$R = \left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)\left(\frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}}\right) = 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

6.19. Calcule la raíz de la velocidad cuadrática media de las moléculas de H_2 a 0°C.

$$u_{\text{rms}} = \left(\frac{3RT}{\text{M}}\right)^{1/2} = \left[\frac{3\left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}\right)(273 \text{ K})}{\left(1.016 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1 \text{ kg}}{1\,000 \text{ g}}\right)}\right]^{1/2} = 1\,837 \text{ (J/kg)}^{1/2}$$

$$u_{\text{rms}} = 1.84 \times 10^3 \left(\frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2}{\text{kg}}\right)^{1/2} = 1.84 \times 10^3 \text{m/s} \quad \text{o} \quad 1.84 \text{ km/s}$$

6.20. Calcule las velocidades relativas de efusión de H_2 y CO_2 a través de un pequeño orificio.

$$\frac{r(\text{H}_2)}{r(\text{CO}_2)} = \sqrt{\frac{\text{M}(\text{CO}_2)}{\text{M}(\text{H}_2)}} = \sqrt{\frac{44 \text{ g/mol}}{2.0 \text{ g/mol}}} = \sqrt{22} = 4.7$$

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

VOLÚMENES, MASAS MOLARES Y REACCIONES DE GASES

6.21. Suponga que el octano (C_8H_{18}) se quema en forma explosiva (la gasolina lo hace) y que el alcohol para friccionar (C_3H_7OH) también lo hace, ¿cuál explotará con más violencia, de acuerdo con la expansión de los gases de combustión?

Resp. El octano generará mucho más gases que el alcohol (34:14, en base molar) y producirá una explosión más violenta.

6.22. Si 200 cm^3 de un gas en condiciones normales pesa 0.268 g, ¿cuál es su masa molar?

Resp. 30.0 g/mol

6.23. En el diseño de un tanque de retención de óxido nitroso, N_2O, para un automóvil de carreras, se requiere seleccionar un material que resista la presión de los 1 500 g almacenados en un volumen de 7.5 litros. No se espera que la temperatura sea mayor que 125°C. Calcule la presión, en atm, a la que se someterá el tanque.

Resp. 218 atm

6.24. ¿Cuál es el volumen de 16 g de óxido nitroso, N_2O, en condiciones normales?

Resp. 8.1 L

6.25. ¿Qué volumen ocupará 1.216 g de SO_2 gaseoso a 18°C y 755 torr?

Resp. 456 cm^3

6.26. Se debe determinar la masa molar de un compuesto en estado líquido, pero tal vez se descomponga si se calienta. Entonces se usó una jeringa para inyectar 0.436 g de la muestra líquida en un matraz de 5.00 L lleno de argón a 17°C y se conectó

www.FreeLibros.com

con un manómetro de tubo abierto. El líquido se evaporó por completo y el mercurio del manómetro cambió de 16.7 mm a 52.4 mm. ¿Cuál es la masa molar del compuesto?

Resp. 44.2 g/mol

6.27. Calcule el peso de 2.65 L de dióxido de carbono gaseoso a 34°C y 1.047 atm.

Resp. 4.84 g

6.28. Determine la densidad de H_2S gaseoso a 27°C y 2.00 atm.

Resp. 2.77 g/L

6.29. ¿Cuál es la masa de 1 mol de un gas cuya densidad, a 40°C y 785 torr, es 1.286 kg/m^3?

Resp. 32.0 g/mol

6.30. Una pieza grande de magnesio, de 20 kg, se deja caer por accidente a un recipiente que contiene 500 litros de disolución de HCl concentrado ¿Cuál será el volumen de hidrógeno gaseoso que se desprende, a 1 atm y 32°C?

Resp. 2.1×10^4 L de H_2

6.31. En un caso de muerte se sospecha la inhalación de fosgeno, $COCl_2$. Se secó el gas extraído de los pulmones, se separaron y se identificaron los componentes. Una pequeña muestra de uno de los componentes se colocó en un recipiente de 25 mL que cambió su peso de 18.6600 g a 18.7613 g. La temperatura se mantuvo estable a 24°C y la presión final fue 1 atm. Determine su masa molecular.

Resp. 99 u. Este resultado es bastante cercano a la masa del fosgeno, de 98.9164 u, por lo que puede ser considerado un candidato.

6.32. Un globo desinflado y su carga pesan 216 kg. Calcule cuántos metros cúbicos de hidrógeno gaseoso se requieren para inflar lo suficiente el globo para elevarlo desde la cima de una montaña, a -12°C, a una presión de 628 torr. La densidad del aire en la cima de la montaña es 1.11 g/L.

Resp. 210 m^3

6.33. Uno de los métodos para estimar la temperatura en el centro del Sol se basa en la ley de los gases ideales. ¿Cuál es la temperatura calculada si se supone que el centro del Sol está formado por gases cuya masa molar promedio es 2.0, con densidad de 1.4×10^3 kg/m^3 y a la presión de 1.3×10^9 atm?

Resp. 2.3×10^7 K

6.34. Una cámara experimental de 100 cm^3 se selló a una presión de 1.2×10^{-5} torr y 27°C. ¿Cuál es la cantidad de moléculas de gas que quedan en la cámara?

Resp. 3.9×10^{13} moléculas

6.35. El esmog fotoquímico contiene NO_2, el gas causante de la "niebla café" sobre las ciudades grandes. Este gas puede producir un *dímero*, dos unidades idénticas enlazadas químicamente, mediante la reacción $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$. Si la reacción de 750 g de NO_2 se termina por completo hacia la derecha, ¿cuál será la presión en una cámara de 10 L, a 42°C?

Resp. 21 atm

6.36. Una de las propiedades importantes del hidrógeno como combustible automotriz es su compactibilidad. Compare la cantidad de átomos de hidrógeno, por metro cúbico, disponibles en *a*) hidrógeno gaseoso a la presión de 14.0 MPa a 300 K; *b*) hidrógeno líquido a 20 K, con densidad de 70.0 kg/m^3; *c*) el compuesto sólido $DyCo_3H_5$, cuya densidad es 8 200 kg/m^3 a 300 K, de donde todo el hidrógeno está disponible para la combustión.

Resp. *a*) 0.68×10^{28} átomos/m^3; *b*) 4.2×10^{28} átomos/m^3; *c*) 7.2×10^{28} átomos/m^3

6.37. Un tanque de 28 L diseñado para almacenar gas comprimido no puede resistir más de 15 atm de presión. *a*) ¿Qué cantidad de moles de helio puede contener ese tanque a la temperatura normal (0°C)? *b*) ¿Qué cantidad de moles de helio puede contener el tanque a 140°F (60°C, la temperatura en un vehículo en un día cálido de verano)?

Resp. *a*) 19 moles de He a 0°C; *b*) 12 moles de He a 60°C

6.38. Una botella de plástico se diseña para contener 1 litro de bebida carbonatada, pero la presión es el problema. El espacio de aire sobre la bebida es 100 mL y la botella puede resistir 7.5 atm de presión. ¿Cuánto CO_2 puede haber en ese espacio, a la temperatura ambiente (25°C), en moles y en gramos?

Resp. 0.030 moles o 1.3 g de CO_2

www.FreeLibros.com

6.39. Un tanque de acero vacío, de 1.5 pies^3, y su válvula pesaron 125 lb. El tanque se llenó con oxígeno a 2 000 lb/pulg^2 a 25°C. *a*) ¿Qué porcentaje del peso total del tanque lleno fue de O_2? Suponga que se aplica la ley de los gases ideales. (*Nota*: 1 atm = 14.7 lb/pulg^2.)

Para las partes *b*), *c*) y *d*), debe tomarse en cuenta que el oxígeno puro gaseoso no necesariamente es la fuente más compacta de oxígeno para un sistema confinado de combustible, por el peso del cilindro necesario para confinar el gas. Otras fuentes compactas son peróxido de hidrógeno y peróxido de litio. Las reacciones de producción de oxígeno son:

$$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2 \qquad 2Li_2O_2 \rightarrow 2Li_2O + O_2$$

b) Evalúe el porcentaje a partir de una disolución de H_2O_2 en H_2O, al 65% en peso, y *c*) a partir de Li_2O_2 puro, en términos de porcentaje del peso total formado por el oxígeno "disponible". No deben tomarse en cuenta los pesos de los envases. *d*) Compare los valores con *a*).

Resp. *a*) 12%; *b*) 31%; *c*) 35%; *d*) tanto *b*) como *c*) son más eficientes que *a*) con base en porcentaje en peso.

6.40. Una muestra de 0.331 g de carbonato de amonio hidratado se colocó en un tubo de pirólisis evacuado, de 30.0 cm^3, con una presión de 45.0 atm. Se calentó a 250°C hasta la descomposición completa, de acuerdo con la reacción:

$$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2 + 2H_2O$$

a) ¿Había algo de agua líquida en el tubo? *b*) Sabiendo que la presión de vapor de agua a 250°C es 39.2 atm, ¿explotó el tubo?

Resp. *a*) No, P(agua) = 8.30 atm; *b*) No, P(total) = 20.7 atm

6.41. Se analizó un meteorito de hierro para conocer su constante isotópica de argón. La cantidad de ^{36}Ar fue 0.200 mm^3 por kilogramo de meteorito, en condiciones normales. Si cada átomo de ^{36}Ar se formó en un solo evento cósmico, ¿cuántos eventos debe haber sufrido por kilogramo de meteorito?

Resp. 5.4×10^{15}

6.42. Tres compuestos volátiles de cierto elemento tienen las siguientes densidades de sus gases, calculadas en condiciones normales: 6.75, 9.56 y 10.08 kg/m^3. Los tres compuestos contienen 96.0%, 33.9% y 96.4% del elemento en cuestión, respectivamente. ¿Cuál es la masa atómica más probable del elemento?

Resp. 72.6, aunque con los datos no se excluye 72.6/n, siendo n un número entero positivo.

6.43. Durante vuelos espaciales cortos, se pueden usar absorbentes químicos para eliminar el CO_2 exhalado por los viajeros. El Li_2O es muy eficiente en términos de capacidad de absorción por unidad de peso. ¿Cuál es la eficiencia de absorción del Li_2O puro, expresada en litros de CO_2, en condiciones normales, por kilogramo de Li_2CO_3, de acuerdo con la reacción siguiente?

$$Li_2O + CO_2 \rightarrow Li_2CO_3$$

Resp. 752 L/kg

6.44. Una mezcla de metano, CH_4, y etano, C_2H_6, ejerce una presión de 2.33 atm al estar confinada en un recipiente de reacción a temperatura y presión fijas. Se mezcló con un exceso de oxígeno y se quemó por completo hasta CO_2 y H_2O. Después de eliminar todo el H_2O y el exceso de oxígeno, el CO_2 se regresó al recipiente, donde su presión fue 3.02 atm, medida a la misma presión y la misma temperatura que la mezcla original. Calcule las fracciones molares de los gases en la mezcla original.

Resp. $X(CH_4) = 0.704$; $X(C_2H_6) = 0.296$

6.45. Exactamente 500 cm^3 de un gas en condiciones normales pesan 0.581 g. La composición del gas es C = 92.24% y H = 7.76%. Deduzca la fórmula molecular del gas.

Resp. C_2H_2

6.46. Un hidrocarburo tiene 82.66% de carbono y 17.34% de hidrógeno. La densidad de su vapor es 0.2308 g/L a 30°C y 75 torr. Determine su masa molar y su fórmula molecular.

Resp. 58.2 g/mol, C_4H_{10}

6.47. ¿Cuántos gramos de O_2 hay en 10.5 L de oxígeno, medidos sobre agua a 25°C y a 740 torr? La presión de vapor de agua a 25°C es 24 torr.

Resp. 12.9 g

www.FreeLibros.com

6.48. Un frasco vacío abierto al aire pesó 24.173 g. El frasco se llenó con el vapor de un líquido orgánico y se selló a 100°C. A temperatura ambiente, pesó entonces 25.002 g. Después se abrió el frasco, se llenó con agua a temperatura ambiente y su peso fue de 176 g. La presión barométrica fue 725 mm Hg. Todas las medidas de peso se hicieron a temperatura ambiente, que era 25°C. ¿Cuál es la masa molar del vapor orgánico? Se debe tomar en cuenta la flotación en el aire al pesar el frasco sellado, suponiendo que la densidad del aire es 1.18 g/L a 25°C y 1 atm.

Resp. 213 g/mol

6.49. Un alumno decide que el bien conocido "globo de plomo" sí se puede construir y procede a diseñarlo. Supone una forma esférica con radio r y la cubierta con un peso de plomo de 5.00 g/cm^2. El globo debe llenarse con helio a 25°C y 711 torr. A esas condiciones, la densidad del aire es 1.10 g/L. Para una esfera de radio r, la superficie de la cubierta de plomo es $4\pi r^2$ y el volumen es $4\pi r^3/3$. Calcule cuánto debe medir el radio para que el globo despegue y cuál será el peso final.

Resp. $r = 158$ m; peso $= 1.82 \times 10^7$ kg, incluyendo el plomo y el helio.

6.50. Una muestra de 50 cm^3 de una mezcla de hidrógeno y oxígeno se colocó en una bureta para gases a 18°C y se confinó a la presión ambiental. Por la muestra se pasó una chispa para que la formación de agua pudiera ir hasta su terminación. El gas resultante puro tuvo 10 cm^3 de volumen a presión ambiental. ¿Cuál fue la fracción molar inicial del hidrógeno en la mezcla *a*) si el gas residual después de la chispa era hidrógeno? y *b*) ¿si el gas residual era oxígeno?

Resp. *a*) 0.73; *b*) 0.53

6.51. ¿Cuánto vapor de agua contiene un recinto cúbico de 4.0 m de lado si la humedad relativa es 50% y la temperatura es 27°C? La presión de vapor de agua a 27°C es 26.7 torr. La humedad relativa expresa la presión parcial del agua, como porcentaje de la presión de vapor de agua.

Resp. 0.82 kg

6.52. Un lote de ropa húmeda en una secadora contiene 0.983 kg de agua. Suponiendo que el aire sale de la secadora saturado con vapor de agua a 48°C y 738 torr de presión total, calcule el volumen de aire seco, a 24°C y 738 torr, necesario para secar la ropa. La presión de vapor de agua a 48°C es 83.7 torr.

Resp. 1.070×10^4 L

6.53. El etano gaseoso, C_2H_6, se quema en el aire según la ecuación $2C_2H_6 + 7O_2 \rightarrow 4CO_2 + 6H_2O$. Determine la cantidad de *a*) moles de CO_2 y H_2O que se forman al quemarse 1 mol de C_2H_6; *b*) los litros de O_2 requeridos para quemar 1 L de C_2H_6; *c*) los litros de CO_2 que se forman al quemarse 25 L de C_2H_6; *d*) los litros de CO_2, en condiciones normales, que se forman cuando se quema 1 mol de C_2H_6; *e*) los moles de CO_2 que se forman cuando se queman 25 L de C_2H_6 en condiciones normales, y *f*) los gramos de CO_2 que se forman al quemarse 25 L de C_2H_6 en condiciones normales.

Resp. *a*) 2 mol CO_2, 3 mol H_2O; *b*) 3.5 L; *c*) 50 L; *d*) 44.8 L; *e*) 2.23 mol; *f*) 98.2 g

6.54. Se puede preparar nitrógeno puro por descomposición de nitrito de amonio en disolución acuosa.

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Si se recibieron 56.0 mL de N_2 en agua a 42°C y a una presión total de 778 torr, ¿qué masa de NH_4NO_2 se debe haber descompuesto? La presión de vapor de agua a 42°C es 61 torr.

Resp. 0.131 g

6.55. Se puede recolectar CO_2 sobre agua; sin embargo, como el CO_2 es muy soluble en agua y reacciona con ella, el agua debe saturarse con CO_2. Un volumen de 372 mL del gas se recolectó sobre agua saturada con CO_2. Las condiciones fueron 1.001 atm y 23.40°C. El CO_2 se obtiene con la reacción siguiente. ¿Qué masa de $CaCO_3$ se descompuso? (La presión de vapor de agua a 23.40°C es 21.58 mm Hg.)

$$CaCO_3(s) + 2HCl(ac) = CaCl_2(ac) + CO_2(g) + H_2O(l)$$

Resp. 1.50 g de $CaCO_3$

www.FreeLibros.com

6.56. El litio reacciona con hidrógeno y forma hidruro y litio, LiH. A veces el producto queda contaminado con litio metálico sin reaccionar. Se puede medir el grado de contaminación con la cantidad de hidrógeno gaseoso generado al hacer reaccionar una muestra con agua:

$$LiH + H_2O \rightarrow LiOH + H_2$$
$$2Li + 2H_2O \rightarrow 2\,LiOH + H_2$$

Una muestra de 0.205 g de LiH contaminado produjo 561 mL de gas, medidos sobre agua a 22°C y a una presión total de 731 torr. Calcule el porcentaje en peso de litio metálico en la muestra. La presión de vapor de agua a 22°C es 20 torr.

Resp. 37%

6.57. Una mezcla de 5.00 g de agua, 5.00 g de metanol (CH_3OH) y 5.00 g de etanol (C_2H_5OH) se colocó dentro de un recipiente sellado, grande, que se había evacuado previamente. Se calentó el recipiente hasta que toda huella de líquido se hubo evaporado. Si la presión total era 2.57 atm, ¿cuál era la presión parcial del etanol?

Resp. 0.514 atm

6.58. Se deben tratar 50 g de aluminio con un exceso de 10% de H_2SO_4:

$$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

a) ¿Qué volumen de ácido sulfúrico concentrado (densidad 1.80 g/cm^3) que contiene 96.5% en peso de H_2SO_4 debe usarse? *b*) ¿Qué volumen de hidrógeno se recolectaría sobre agua a 20°C y 785 torr? La presión de vapor de agua a 20°C es 17.5 torr.

Resp. *a*) 173 cm^3; *b*) 66.2 L

6.59. Se colocó una muestra de 0.750 g de ácido benzoico sólido, $C_7H_6O_2$, en un recipiente de 0.500 L para reacciones a presión, lleno con O_2 a 10.0 atm de presión y a 25°C. El ácido benzoico se quemó por completo formando agua y CO_2. ¿Cuáles fueron las fracciones molares de CO_2 y vapor de H_2O en la mezcla resultante de gases, a la temperatura inicial? La presión de vapor de agua a 25°C es 23.8 torr. No debe tomarse en cuenta el volumen ocupado por las sustancias no gaseosas ni la solubilidad de CO_2 en agua. La presión del agua en fase gaseosa no puede ser mayor que la presión de vapor de agua, por lo que la mayor parte del agua se condensa a la fase líquida.

Resp. $X(CO_2) = 0.213$; $X(H_2O) = 0.0032$

6.60. Se ponen en contacto dos gases que estaban en recipientes vecinos, abriendo una válvula entre ellos. Un recipiente era de 0.250 L y contenía NO a 800 torr y 220 K, y el otro era de 0.100 L y contenía O_2 a 600 torr y 200 K. La reacción para formar N_2O_4 en estado sólido agotó por completo al reactivo limitante. *a*) Sin tomar en cuenta la presión de vapor del N_2O_4, ¿cuál fue la presión y la composición del gas residual a 220 K después de terminar la reacción? *b*) ¿Qué peso de N_2O_4 se formó?

Resp. *a*) 229 torr de NO; *b*) 0.402 g de N_2O_4

6.61. La producción industrial de amoniaco usando gas natural se puede representar con el siguiente conjunto simplificado de reacciones:

(*1*) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$

(*2*) $2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$

(*3*) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

(*4*) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

Suponiendo que *i*) sólo se lleva a cabo una de las reacciones anteriores y la absorción química del CO_2; *ii*) el gas natural sólo está formado por CH_4; *iii*) el aire está formado por 0.80 de N_2 y 0.20 de O_2, en fracciones molares, y que *iv*) la relación de conversión del CH_4 mediante los procesos (*1*) y (*2*) anteriores se controla agregando oxígeno para la reacción (*2*) y agregando sólo el aire necesario para que la fracción molar entre N_2 y H_2 sea exactamente 1:3, calcule la eficiencia total de un proceso en el que 1 200 m^3 de gas natural, en condiciones normales, producen 1.00 ton métrica de NH_3. *a*) ¿Cuántos moles de NH_3 se formarían por cada mol de gas natural si hubiera conversión completa de gas natural y de acuerdo con las hipótesis anteriores? *b*) ¿Qué porcentaje del rendimiento máximo calculado en *a*) es el rendimiento real?

Resp. *a*) 2.29 mol de NH_3/mol de CH_4; *b*) 48% de rendimiento

www.FreeLibros.com

TEORÍA CINÉTICA

6.62. Calcule la relación entre *a*) u_{rms} y u_{mp}, y entre *b*) u_{prom} y u_{mp}.

Resp. *a*) 1.22 *b*) 1.13

6.63. ¿A qué temperatura las moléculas de N_2 tienen la misma velocidad promedio que los átomos de He a 300 K?

Resp. 2 100 K

6.64. ¿A qué temperatura la velocidad más probable de las moléculas de CO sería el doble que a 0°C?

Resp. 819°C

6.65. Se introdujeron dos gases en un tubo de vidrio de 3 metros de longitud, NH_3, desde la derecha, y uno desconocido desde la izquierda. Cuando se encontraron los dos, apareció un humo blanco que se depositó dentro del tubo, a una distancia de 2.1 m del extremo derecho. *a*) ¿Cuál es la masa molecular del gas desconocido? *b*) Proponga la fórmula del gas desconocido.

Resp. *a*) 36 g/mol; *b*) la masa es muy cercana a la de HCl, que es 36.46

6.66. Se colocaron dos gases tóxicos en un tubo lleno de argón. Las velocidades relativas de desplazamiento en el tubo son 0.80 para el #1 y 1.0 para el #2. Se sabe que el primer gas es bromuro de hidrógeno, HBr, y se sospecha que el segundo puede ser diborano, B_2H_6, cloruro de cianógeno, ClCN, o cianógeno, $(CN)_2$. Con más probabilidad, ¿cuál es el segundo gas?

Resp. El más probable es cianógeno, $(CN)_2$.

6.67. ¿Cuál es la relación de energía cinética molecular promedio de UF_6 y la del He, ambos a 300 K?

Resp. 1.000

6.68. ¿Cuál es la energía cinética de un mol de CO_2 a 400 K, *a*) en kJ, y *b*) en kcal?

Resp. *a*) 4.99 kJ; *b*) 1.192 kcal (Cal)

6.69. Se han separado los isótopos de uranio aprovechando las diferentes velocidades de difusión de las dos formas isotópicas del UF_6. Una forma contiene uranio con masa atómica 238 y la otra lo contiene con masa atómica 235. ¿Cuáles son las velocidades relativas de esas dos moléculas, si se aplica la ley de Graham?

Resp. UF_6 con ^{235}U es más rápido, y el factor es 1.004.

6.70. Se cree que una muestra de gas es HCN, H_2S o CO. La muestra se mezcla con N_2; la mezcla se coloca en un extremo de un tubo que sólo contiene argón. Se determina que el nitrógeno llega al otro extremo del tubo 1.1 veces más rápido que la sustancia desconocida. ¿Cuál es la fórmula más probable del gas desconocido?

Resp. H_2S

6.71. La presión de un recipiente que contenía oxígeno puro disminuyó de 2 000 torr a 1 500 torr en 47 minutos, a medida que el oxígeno salió por un pequeño orificio que descargaba al vacío. Cuando el mismo recipiente se llenó con otro gas, la presión bajó de 2 000 torr a 1 500 torr en 74 minutos. ¿Cuál es la masa molar del segundo gas?

Resp. 79 g/mol

6.72. Un cilindro grande de helio, a 2 000 lbf/pulg^2, tiene un pequeño orificio por el que el helio escapó hacia un espacio evacuado, con una rapidez de 3.4 milimoles por hora. ¿Cuánto se tardarían 10 milimoles de CO en escaparse por un orificio similar si el CO se confinara a la misma presión?

Resp. 7.8 horas

6.73. Calcule la velocidad promedio de una molécula de nitrógeno en el aire, a temperatura ambiente (25°C). *Sugerencia:* Si se emplean unidades del SI para R y para la masa molar, se obtendrá u en m/s.

Resp. 475 m/s

6.74. ¿Cómo se compara la velocidad promedio de una molécula de nitrógeno con la de una molécula de oxígeno en el aire? (El aire tiene aproximadamente 20% de oxígeno y 80% de nitrógeno, en moles.)

Resp. Las moléculas de nitrógeno tienen 1.07 veces la velocidad de las moléculas de oxígeno. Son 7% más rápidas.

6.75. Se explicó que en una mezcla cada gas ejerce una presión parcial en proporción a su fracción molar. Sin embargo, en una caja de aire, la molécula promedio de N_2, debido a su mayor velocidad, golpea las paredes con más frecuencia que la

www.FreeLibros.com

molécula promedio de O_2, lo que parece indicar que la molécula de nitrógeno debe contribuir con más de 80% de la presión. Explique la discrepancia aparente.

Resp. Aunque la molécula promedio de O_2 choca con menos frecuencia con las paredes (con un factor de 1/1.07), porta una cantidad de movimiento (*mu*) que es 1.07 veces mayor que la de la molécula promedio de N_2 (vea el problema 6.74). La fuerza de un impacto depende de la cantidad de movimiento.

www.FreeLibros.com

TERMOQUÍMICA 7

CALOR

Se puede considerar que, de todas las formas de energía, el calor es la más común. Las demás formas de energía, como energía química, luminosa, radioeléctrica y eléctrica, tienden a transformarse en calor mediante procesos naturales. Cuando cualquier clase de energía se convierte en calor, o cuando el calor se convierte en otro tipo de energía, no hay pérdida en la cantidad total de energía. Además, la cantidad de energía calorífica necesaria para elevar la temperatura de una sustancia es exactamente igual a la energía que se pierde cuando la sustancia se enfría hasta la temperatura original. Y la cantidad de energía necesaria para efectuar un cambio de estado físico, como fusión o transformación en gas, es la misma que la energía que se pierde en el proceso inverso (solidificación o licuefacción).

Los conceptos mencionados conducen a la medición de la energía, los tipos de energía, las conversiones de energía y los efectos de la ganancia y pérdida de energía. Las unidades que se usan con más frecuencia aparecen en la tabla 6-1. El uso de unidades del SI, el joule, subraya la convertibilidad de las diversas formas de energía. Desde hace mucho tiempo, en química se usa la caloría y la kilocaloría (Caloría, con mayúscula), pero las unidades preferidas son el joule y la kilocaloría. En ingeniería, el Btu figura entre las unidades más usadas.

CAPACIDAD CALORÍFICA

La *capacidad calorífica* de un cuerpo es la cantidad de calor necesaria para elevar 1 K (1°C) la temperatura del cuerpo. Para las sustancias puras lo más conveniente es manejar cantidades como *capacidad calorífica molar* (capacidad calorífica por mol) y, como se indicó antes, la *capacidad calorífica específica* o, con más frecuencia, denominado *calor específico* (capacidad calorífica por unidad de masa). Por ejemplo, el calor específico promedio del agua es:

$$1.00\ \text{cal/g} \cdot \text{K} = 4.184\ \text{J/g} \cdot \text{K}, \qquad \text{o bien} \qquad 1.00\ \text{kcal/kg} \cdot \text{K} = 4.184\ \text{kJ/kg} \cdot \text{K}$$

[*Nota:* Se simplifican las k ($\times$ 1 000)]

Con estos datos para el agua, la capacidad calorífica molar es 18.02 cal/mol · K (unos 75.40 J/mol · K). Observe que, entre los puntos de congelación y ebullición, todas las desviaciones respecto a este promedio son menores que 1%. Lo que interesa es que la capacidad calorífica puede depender (ligeramente) de la temperatura, pero es un valor razonablemente estable para poder considerar, en este libro, que la capacidad calorífica es una constante.

www.FreeLibros.com

CALORIMETRÍA

Se puede medir la cantidad de energía calorífica que entra o sale de una sustancia que sufre un cambio de temperatura. La relación para determinado cuerpo es:

$$\text{Intercambio de calor} = (\text{capacidad calorífica}) \times (\text{cambio de temperatura})$$

El calentamiento o enfriamiento de un cuerpo de capacidad calorífica conocida se puede usar en *calorimetría*, la medición de cantidades de calor. En sentido inverso: si se cuenta con toda la información sobre una sustancia, excepto la capacidad calorífica (dos de tres variables), ésta se puede calcular aplicando la ecuación anterior.

ENERGÍA Y ENTALPÍA

Cuando un sistema absorbe calor, parte de la energía absorbida puede usarse para efectuar trabajo. Algunos ejemplos de trabajo en este contexto son: la aceleración de un automóvil, la compresión de un gas, la carga de un acumulador así como el cambio de estado del agua de líquido a gaseoso. Parte de la cantidad total de energía dentro de un sistema se relaciona con la reorganización de los átomos, que se efectúa en las reacciones químicas; la energía de interacciones entre átomos y moléculas, y la energía asociada con la temperatura (cualquier temperatura sobre el cero absoluto). Esta porción almacenada se llama *energía interna*, E. La cantidad de calor absorbido por un sistema que sufre una modificación, como un aumento de temperatura, un cambio de estado físico o una reacción química, depende, en parte, de las condiciones en las cuales sucede el proceso. Un ejemplo: la cantidad de calor absorbido es exactamente igual al aumento de E, si el sistema no realiza trabajo alguno. Ése sería el caso en una reacción química común, no relacionada con un acumulador, efectuada en un recipiente de reacción cerrado para que no suceda una expansión contra la atmósfera exterior. El cambio de E se puede representar con ΔE. (Delta mayúscula, Δ, es el símbolo matemático que representa cambio o diferencia. ΔE es la diferencia de E que acompaña un proceso, que se define como el valor final de E menos su valor inicial.)

La mayoría de las reacciones químicas realizadas durante los cursos de laboratorio se hacen en sistemas abiertos. Eso quiere decir que no habrá acumulación de presión y que el sistema de reacción realizará algo de trabajo sobre los alrededores o, posiblemente, los alrededores sobre el sistema. En esos casos, el principio de conservación de la energía establece que la cantidad de calor transferido se ajuste a sí misma para suministrar la pequeña, pero importante, cantidad de este trabajo. Se puede precisar una función nueva, la *entalpía*, H, que se relaciona en forma sencilla con el flujo de calor en un recipiente abierto, o a presión constante, con la definición $H = E + PV$. La cantidad de calor absorbido (o desprendido) en un proceso a presión constante es exactamente igual a ΔH, el aumento (o disminución) de H.

En resumen, si q es la cantidad de calor **absorbido** por el sistema desde sus alrededores,

$$q \text{ (a volumen constante)} = \Delta E$$

$$q \text{ (a presión constante)} = \Delta H$$

Estas ecuaciones son exactas mientras no se apliquen a dispositivos generadores de trabajo, como acumuladores y motores, entre otros. Cualquiera de los términos en estas ecuaciones puede tener los signos + o −. El proceso puede ser *exotérmico*, en el que q es negativo, cuando el sistema pierde calor. Un proceso *endotérmico* es aquel para el cual q es positivo, lo que indica que el sistema absorbe calor. Si el sistema que se investiga no es exotérmico ni endotérmico, está en equilibrio con el valor cuantitativo cero (0). La mayor parte de los problemas termoquímicos en este libro se referirán a H. Aunque no se conozca el valor absoluto de ΔE o de ΔH, las ecuaciones anteriores son la base experimental para medir los cambios en esas funciones.

CAMBIOS DE ENTALPÍA PARA DIVERSOS PROCESOS

Cambio de temperatura

Si se calienta o enfría una sustancia cuya capacidad calorífica es C, en un intervalo de temperatura ΔT,

$$q = C\Delta T$$

www.FreeLibros.com

suponiendo (como se hará en este libro) que C es independiente de la temperatura. Con frecuencia, se usan subíndices para indicar que una capacidad calorífica se mide a presión constante, C_p, o a volumen constante, C_v. Si se usa C_p,

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

Las cantidades C y H son *extensivas*, lo que significa que son proporcionales a la cantidad de materia que se considera en el proceso o en la reacción. Se establece que c, c_p y c_v, con minúscula, representen las capacidades caloríficas específicas y que w sea la masa de la muestra. Entonces:

$$C = cw$$

Cuando en este libro se omita el subíndice, es porque se habla de C_p (a presión constante). Además, observe que, dependiendo del autor, se usan otros símbolos para calor específico como c, C, C_s, CE o s.

Cambio de fase de una sustancia pura

El calor que debe absorberse para fundir una sustancia se llama *calor latente de fusión*, o bien, en forma abreviada, *calor de fusión*. Por ejemplo, para fundir hielo a 0°C, el proceso se puede escribir en la forma:

$$H_2O(s) \rightarrow H_2O(l) \qquad \text{a } 0°C,\ 1 \text{ atm } q(\text{fusión}) = 80 \text{ cal/g}$$

Así como (*gas*) o (*g*) en el capítulo 6 indicaban el estado gaseoso, (*s*) se refiere al estado sólido y (*l*) al estado líquido.

$$\Delta H = q(\text{fusión}) = (80 \text{ cal/g})(18.0 \text{ g/mol}) = 1.44 \text{ kcal/mol de } H_2O, \text{ o bien, } 6.02 \text{ kJ/mol de } H_2O$$

Hay un valor de *calor latente de evaporación* (se abrevia *calor de evaporación* o de *vaporización*), ΔH(evaporación), cuando se efectúa a temperatura y presión constantes. El calor latente de evaporación del agua a 100°C y 1 atm es 540 cal/g o 9.72 kcal/mol (40.7 kJ/mol).

Hay un valor de ΔH para el proceso de sublimación, llamado *calor latente de sublimación* (o *calor de sublimación*). La sublimación es la conversión del estado sólido al estado gaseoso, sin pasar por el estado líquido. Por ejemplo, el yodo elemental, I_2, y el CO_2 son sustancias que se subliman a 1 atm de presión.

Reacción química

Una reacción química va a compañada por un cambio de entalpía. El ΔH_f^o es el *calor estándar de formación*, que es el cambio de entalpía que se lleva a cabo cuando se forma un mol de una sustancia a partir de los elementos que la componen, como se ve a continuación:

$$\text{C(grafito)} + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_f^o = -393.51 \text{ kJ}$$
$$H_2(g) + I_2(s) \rightarrow 2HI(g) \qquad \Delta H = +52.72 \text{ kJ}$$

En la primera reacción se *liberan* 393.51 kJ (es una reacción exotérmica) cuando se forma un mol de CO_2 gaseoso a partir de grafito y oxígeno. Cuando se forman 2 moles de HI a partir de hidrógeno gaseoso y yodo sólido, se *absorben* 52.72 kJ (reacción endotérmica). En el caso de la segunda reacción, el calor estándar de formación es +26.36 kJ/mol de HI formada; la cantidad total de energía que interviene en la reacción, tal como está escrita, es el doble del calor estándar de formación, porque se forman dos moles del producto. La razón por la que ΔH es el símbolo, en lugar de ΔH_f^o, es debido a que la reacción no se refiere a la formación de un mol de producto; entonces, ΔH_f^o, que se calcula por cada mol, no es un símbolo adecuado para la reacción. Además, observe que se usa el superíndice ^{o} en ΔH_f^o, y en otros factores como S^o, ΔH_f^o o ΔE^o, para indicar la condición estándar de presión, 1 atm (1 bar), en general 25°C, y para sustancias en disolución, la concentración 1 molal (vea el capítulo 12). Como referencia fácil, en la tabla 7-1

www.FreeLibros.com

Tabla 7-1 Entalpías estándar de formación a 25°C

Sustancia	ΔH_f^o/kcal · mol^{-1}	ΔH_f^o/kJ · mol^{-1}	Sustancia	ΔH_f^o/kcal · mol^{-1}	ΔH_f^o/kJ · mol^{-1}
$Al_2O_3(s)$	−400.50	−1 675.7	$HNO_3(l)$	−41.61	−174.10
$B_2O_3(s)$	−304.20	−1 272.8	$H_2O(g)$	−57.80	−241.81
$Br(g)$	+26.73	+111.84	$H_2O(l)$	−68.32	−285.83
C (*diamante*)	+0.45	+1.88	$H_2O_2(l)$	−44.88	−187.8
$CF_4(g)$	−220.9	−924.7	$H_2S(g)$	−4.93	−20.6
$CH_3OH(g)$	−47.96	−200.7	H_2S (*ac, no disociado*)	−9.5	−39.7
$C_9H_{20}(l)$	−65.85	−275.5	$I_2(g)$	+14.92	+62.4
$(CH_3)_2N_2H_2(l)$	+13.3	+55.6	$KCl(s)$	−104.42	−436.9
$C(NO_2)_4(l)$	+8.8	+36.8	$KClO_3(s)$	−95.06	−397.7
$CO(g)$	−26.42	−110.53	$KClO_4(s)$	−103.6	−433.5
$CO_2(g)$	−94.05	−393.51	$LiAlH_4(s)$	−24.21	−101.3
$CaC_2(s)$	−14.2	−59.4	$LiBH_4(s)$	−44.6	−186.6
$CaO(s)$	−151.6	−634.3	$Li_2O(s)$	−143.1	−598.7
$Ca(OH)_2(s)$	−235.80	−986.6	$N_2H_4(l)$	+12.10	+50.63
$CaCO_3(s)$	−288.5	−1 206.9	$NO(g)$	+21.45	+89.75
$ClF_3(l)$	−45.3	−190	$NO_2(g)$	+8.60	+35.98
$Cl^-(ac)$	−39.95	−167.16	$N_2O_4(g)$	+2.19	+9.16
$Cu^{2+}(ac)$	+15.49	+64.8	$N_2O_4(l)$	−4.66	−19.50
$CuSO_4(s)$	−184.36	−771.36	$O_3(g)$	+34.1	+142.7
$Fe^{2+}(ac)$	−21.3	−89.1	$OH^-(ac)$	−54.97	−229.99
$Fe_2O_3(s)$	−197.0	−824.2	$PCl_3(l)$	−76.4	−319.7
$FeS(s)$	−23.9	−100.0	$PCl_3(g)$	−68.6	−287.0
$H^+(ac)$	0.0	0.0	$PCl_5(g)$	−89.6	−374.9
$HBr(g)$	−8.70	−36.38	$POCl_3(g)$	−133.48	−558.48
$HCl(g)$	−22.06	−92.31	$SO_2(g)$	−70.94	−296.81
$HF(g)$	−64.8	−271.1	$SO_3(g)$	−94.58	−395.72
$HI(g)$	+6.30	+26.36	$Zn^{2+}(ac)$	−36.78	−153.89

aparecen los valores de calor estándar de formación de algunas sustancias; sin embargo, observe que en esa tabla no se mencionan los elementos.

Aunque el calor estándar de formación para los compuestos tiene un valor, se define como cero el calor estándar de formación de los elementos en su estado fundamental a 25°C y 1 atm. Por ejemplo, el estado estándar de H_2, O_2, Cl_2 o N_2 es gaseoso; el de Fe, Na, I_2 o Cr es sólido, y el de Br_2, Hg o Cs es líquido; el calor estándar de formación de esas sustancias es cero (0). Es interesante que el estado estándar del carbono sea el grafito y no el diamante (calor de formación = +0.45 kcal/mol).

Durante muchas décadas, los cálculos se basaron en el estado estándar a 1 atm, antes de cambiar a 1 bar. Debido a eso, la mayor parte de las tablas disponibles se basan en 1 atm, muy cercana a 1 bar. Por fortuna, la ΔH no depende mucho de la presión, y entonces los valores numéricos tienen poca o ninguna diferencia; cuando la hay, es suficientemente pequeña para poder pasarla por alto para la mayor parte de los fines.

REGLAS DE LA TERMOQUÍMICA

La energía interna y la entalpía de un sistema dependen del *estado* del mismo en condiciones específicas de temperatura y presión. Por ejemplo, recuerde del capítulo 6 que la aportación de la energía cinética a E para un gas ideal está determinada únicamente por la temperatura. Además, cuando hay un cambio en un sistema, ΔE y ΔH sólo dependen

www.FreeLibros.com

de los estados inicial y final, y no de la trayectoria que se siguió entre ellos. Esta independencia de la trayectoria implica dos reglas importantes de la termoquímica.

1. ΔE y ΔH para procesos inversos entre sí tienen la misma magnitud (número), pero tienen signos contrarios.

EJEMPLO 1 Para la fusión del hielo: el valor de ΔH de fusión del hielo es 1 440 cal/mol, porque se determina experimentalmente que se absorben 1 440 cal para fundir 1 mol a temperatura constante de 273 K y a presión constante de 1 atm. Para congelar el agua: el valor de ΔH de congelación es $-1\,440$ cal/mol, porque el agua debe perder esta cantidad de calor y cederlo a sus alrededores para congelarse. (*Nota:* Energía absorbida = energía liberada.)

2. Si puede llevarse a cabo un proceso en etapas sucesivas, el valor de ΔH para el proceso total es igual a la suma de los cambios de entalpía para las etapas individuales. Esta regla se conoce como *ley de Hess* o, más formalmente, *ley de Hess de suma constante de calor*.

EJEMPLO 2 No se puede medir con exactitud el calor desprendido cuando el C se quema y forma CO, porque no se puede detener la reacción (combustión) en la formacción de CO sin que se produzca CO_2. Sin embargo, sí se puede medir el calor desprendido cuando el C se quema y produce CO_2 (se usa un exceso de O_2), que es 393.5 kJ/mol de CO_2. También es posible medir el calor desprendido cuando se quema el CO y forma CO_2 (283.0 kJ por mol de CO_2). Con esta información se puede calcular el cambio de entalpía de la combustión de C para formar CO, tomando en cuenta que cuando se suman ecuaciones termoquímicas, las entalpías también son aditivas. El mismo tratamiento se aplica si se restan las ecuaciones. *Son absolutamente necesarias las ecuaciones balanceadas*.

$$2C(\text{grafito}) + 2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H = (2\text{ mol})(-393.5\text{ kJ/mol}) = -787.0\text{ kJ}$$

$$\cancel{2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) \qquad \Delta H = (2\text{mol})(-283.0\text{kJ/ mol}) = -566.0\text{kJ}}$$

invertida $\qquad 2CO_2(g) \rightarrow 2CO(g) + O_2(g) \qquad \Delta H = \qquad = +566.0\text{ kJ}$

Se invierte la segunda ecuación para que el CO esté en el lado derecho (se tachó la ecuación original), pero con eso también se anulan los $2CO_2$ y una de las moléculas de oxígeno (táchelas). También, al invertir la ecuación química se invierte el signo asociado con el valor de ΔH de la segunda ecuación y queda $+566.0$ kJ.

$$2C(\text{grafito}) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g) \qquad \Delta H = -787.0 + 566.0 = -221.0\text{ kJ}$$

Ya que se produjeron 2 moles de CO, el calor de formación del CO se calcula de la siguiente manera:

$$\Delta H_f^{\circ} = (-221.0\text{ kJ})/(2\text{ mol CO}) = -110.5\text{kJ/mol de CO}$$

EJEMPLO 3 El calor de sublimación de una sustancia (gas $\rightarrow$ sólido y viceversa) es la suma de los calores de fusión y de evaporación de esa sustancia *a la misma temperatura*.

EJEMPLO 4 La ley de Hess permite la aplicación basada en lo siguiente:

El cambio de entalpía en cualquier reacción es igual a la suma de las entalpías (calor) de formación de todos los productos, menos la suma de las entalpías de formación de todos los reactivos, siempre que cada valor de ΔH_f° esté multiplicado por el número de moles de sustancia que aparece en la ecuación balanceada.

Analice una reacción para hacer los cálculos con base en el calor (entalpía) de formación.

$$PCl_5(g) + H_2O(g) \rightarrow POCl_3(g) + 2HCl(g)$$

Se pueden escribir las ecuaciones de las reacciones que reflejen la formación de los compuestos que intervienen, a partir de sus elementos. Además, eso se debe hacer apegándose a las unidades de la tabla 7-1, que se basan en 1 mol.

(1) $\quad P(\text{blanco}) + \frac{3}{2}Cl_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow POCl_3(g) \qquad \Delta H^{\circ} = -558.5\text{ kJ}$

(2) $\quad H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl \qquad \Delta H^{\circ} = -184.6\text{ kJ}$

(3) $\quad PCl_5(g) \rightarrow P(\text{blanco}) + \frac{5}{2}Cl_2(g) \qquad \Delta H^{\circ} = +374.9\text{ kJ}$

(4) $\quad H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + \frac{3}{2}O_2(g) \qquad \Delta H^{\circ} = +241.8\text{ kJ}$

Suma de reacciones $\qquad PCl_5(g) + H_2O(g) \rightarrow POCl_3(g) + 2HCl(g) \qquad \Delta H = -126.4\text{ kJ}$

www.FreeLibros.com

Observe que hubo que invertir dos de las reacciones, (2) y (3), para llegar a la suma de reacciones. El uso de los coeficientes fraccionarios es por comodidad, para que se anulen el cloro y el oxígeno, y también para llegar a la ecuación que se mencionó en el enunciado del problema. El uso de fracciones al balancear ecuaciones es frecuente, en especial al balancear reacciones termoquímicas y electroquímicas (capítulo 19).

COMENTARIO ACERCA DE LAS REACCIONES TERMOQUÍMICAS

A menudo parece que estos tópicos estudiados son conceptos que no tienen aplicaciones en el mundo real que afecten a las personas. El ejemplo 4 ofrece una información que sí tiene aplicación útil. Suponga que se debe abrir un recipiente de PCl_5 y que el recinto tiene mucha humedad. El vapor de agua, al mezclarse con el PCl_5, podría causar la reacción altamente exotérmica que se describió. Y si esa reacción avanza a gran velocidad, los resultados podrían ser muy peligrosos: un incendio o hasta una explosión; cuando menos habría cloruro de hidrógeno gaseoso en el aire que se respiraría. El cloruro de hidrógeno gaseoso es muy irritante para los pulmones y, a una concentración suficientemente alta (desde luego no muy alta), el cloruro de hidrógeno daña los pulmones y causa la muerte.

El cálculo de ΔH es importante también por ser, junto con ΔG (capítulo 16), de utilidad para determinar si una reacción es o no espontánea, y proporciona información sobre reacciones que están en equilibrio. Además, aunque se ha calculado ΔH en este capítulo, para estados estándar, básicamente a temperatura ambiente y a 1 atm, se puede calcular en otras circunstancias, como se hace en los cursos de fisicoquímica y otros cursos superiores de química.

PROBLEMAS RESUELTOS

CAPACIDAD CALORÍFICA Y CALORIMETRÍA

7.1. *a*) ¿Cuántos joules se necesitan para calentar 100 g de cobre ($c = 0.389$ J/g · K) de 10°C a 100°C? *b*) Se agrega la misma cantidad de calor que en *a*) a 100 g de aluminio ($c = 0.908$ j/g · K), a 100°C. ¿Qué metal se calienta más: el cobre o el aluminio?

a)
$$\Delta H = C\Delta T = (0.389 \text{ J/g} \cdot \text{K})(100 \text{ g})[(100 - 10)\text{K}] = 3\,500 \text{ J}$$

b) Como el calor específico del cobre es menor que el del aluminio, se requiere menos calor para elevar 1 K la temperatura de cierta cantidad de cobre que el que se requiere para elevar 1 K la misma cantidad de aluminio; el cobre se calienta más.

7.2. Cuando se quema un kilogramo de antracita (carbón) se desprenden 30 500 kJ aproximadamente. Calcule la cantidad de carbón necesaria para calentar 4.0 kg de agua desde 20°C hasta su punto de ebullición a 1 atm de presión, suponiendo que en el proceso no se pierde calor.

Para calentar el agua:

$$\Delta H = C\Delta T = (4.184 \text{ kg} \cdot \text{K})(4.0 \text{ kg})[(100 - 20)\text{K}] = 1\,339 \text{ kJ}$$

$$\text{Cantidad de carbón requerido} = \frac{1\,339 \text{ kJ}}{30\,500 \text{ kJ/kg}} = 0.044 \text{ kg} = 44 \text{ g}$$

7.3. Una caldera de vapor fabricada con acero pesa 900 kg. La caldera contiene 400 kg de agua. Si se supone que 70% del calor pasa a la caldera y al agua, ¿cuánto calor se requiere para elevar la temperatura de todo el conjunto desde 10°C hasta 100°C? El calor específico del acero es 0.11 kcal/kg · K.

www.FreeLibros.com

Para calentar la caldera:

$$\Delta H = C_{\text{total}}\Delta T = [C_{\text{caldera}} + C_{\text{agua}}]\Delta T$$

$$= [(0.11)(900)\ \text{kcal/K} + (1.00)(400)\ \text{kcal/K}](90\ \text{K}) = 44\,900\ \text{kcal}$$

$$\text{Calor necesario} = \frac{44\,900\ \text{kcal}}{0.70} = 64\,000\ \text{kcal}$$

Nota: A partir del problema 7.3 y durante el resto de este capítulo se usará la notación de subíndices en lugar de la notación entre paréntesis, después de un símbolo. Por ejemplo: C(total) se escribirá C_{total}.

7.4. Exactamente tres gramos de carbón se quemaron hasta CO_2 en un calorímetro de cobre. La masa del calorímetro es 1 500 g y la masa del agua en el calorímetro es 2 000 g. La temperatura inicial era 20.0°C y aumentó a 31.3°C. Calcule el calor de combustión del carbón en joules por gramo. El calor específico del cobre es 0.389 J/g · K.

$$q_{\text{calorímetro}} = C_{\text{total}}\Delta T = [C_{\text{cobre}} + C_{\text{agua}}]\Delta T$$

$$= [(0.389\ \text{J/g} \cdot \text{K})(1\,500\ \text{g}) + (4.184\ \text{J/g} \cdot \text{K})(2\,000\ \text{g})][(31.3 - 20.0)\ \text{K}]$$

$$= 1.102 \times 10^5\ \text{J/g}$$

$$\text{Calor de combustión del carbón} = \frac{1.102 \times 10^5\ \text{J/g}}{3.00\ \text{g}} = 3.37 \times 10^4\ \text{J/g}$$

7.5. Una muestra de 1.250 g de ácido benzoico, $C_7H_6O_2$, se colocó en una bomba de combustión. La bomba se llenó con un exceso de oxígeno a alta presión, se selló y se sumergió en un recipiente con agua que servía como calorímetro. Se determinó que la capacidad calorífica de todo el aparato (bomba, recipiente, termómetro y agua) era 10 134 J/K. Se inició la oxidación del ácido benzoico pasando una chispa eléctrica por la muestra. Después de la combustión completa, el termómetro sumergido en el agua registró una temperatura 3.256 K mayor que antes de la combustión. ¿Cuál es el valor de ΔE por mol de ácido benzoico quemado?

$$q_{\text{ácido}} = -q_{\text{calorímetro}} = -(10\,134\ \text{J/K})(3.256\ \text{K}) = -33.00\ \text{kJ}$$

$$\Delta E_{\text{combustión}} = \frac{q_{\text{ácido}}}{\text{cantidad de moles de ácido}} = \frac{-33.00\ \text{kJ}}{(1.250\ \text{g})/(122.1\ \text{g/mol})} = -3\,223\ \text{kJ/mol}$$

7.6. Una muestra de 25.0 g de una aleación se calentó a 100.0°C y se dejó caer en un vaso que contenía 90 g de agua a 25.32°C. La temperatura del agua aumentó a 27.18°C. Suponiendo una eficiencia de 100%, ¿cuál es el calor específico de la aleación?

$$\text{Pérdida de calor de la aleación} = \text{calor absorbido por el agua}$$

$$\text{Calor específico}_{\text{aleación}} \times \text{masa}_{\text{aleación}} \times \Delta T_{\text{aleación}} = \text{calor específico}_{\text{agua}} \times \text{masa}_{\text{agua}} \times \Delta T_{\text{agua}}$$

$$C_{\text{aleación}} \times w_{\text{aleación}} \times \Delta T_{\text{aleación}} = C_{\text{agua}} \times w_{\text{agua}} \times \Delta T_{\text{agua}}$$

$$(C)(25.0\ \text{g})[(100.0 - 27.2)\text{K}] = (4.184\ \text{J/g} \cdot \text{K})(90\ \text{g})[(27.18 - 25.32)\text{K}]$$

y al despejar C se observa que $C = 0.385\ \text{J/g} \cdot \text{K}$.

www.FreeLibros.com

7.7. Determine la temperatura final cuando se mezclan 150 g de hielo a 0°C con 300 g de agua a 50°C.

Paso 1. Calcule el calor absorbido por el hielo y por el agua fundida (desde 0°C hasta T_{final}). Recuerde que 1°C es el mismo incremento que 1 en escala Kelvin, se puede sustituir 1 K por 1°C.

$$\Delta H_{\text{fusión}} = (80 \text{ cal/g})(150 \text{ g}) = 1.20 \times 10^4 \text{ cal}$$

$$\Delta H_{\text{calentamiento agua}} = C\Delta T = (1.00 \text{ cal/g} \cdot {}^\circ\text{C})(150 \text{ g})[(T_{\text{final}} - 0 \text{ °C})]$$

Paso 2. Calcule el cambio de entalpía del agua caliente.

$$\Delta H_{\text{agua caliente}} = C\Delta T = (1.00 \text{ cal/g} \cdot {}^\circ\text{C})(300 \text{ g})[(T_{\text{final}} - 50)^\circ\text{C}]$$

donde con seguridad $T_{\text{final}} < 50$°C, porque hay una pérdida de calor del agua caliente.

Paso 3. La suma de los valores de ΔH debe ser igual a cero, porque se supone que no escapa calor hacia dentro ni hacia fuera del sistema descrito por los pasos 1 y 2 anteriores.

$$1.20 \times 10^4 + 150T_{\text{final}} + 300(T_{\text{final}} - 50) = 0$$

por lo cual $T_{\text{final}} = 6.7$ °C.

Nota: Si la cantidad de hielo hubiera sido 200 g, y no 150 g, el procedimiento anterior hubiera dado como resultado $T_{\text{final}} = -2$°C. Este resultado es imposible, porque la temperatura final no puede salir del intervalo determinado por las temperaturas iniciales. En este caso, el resultado significa que no hay suficiente agua caliente para fundir todo el hielo. La temperatura final debe ser 0°C para una mezcla de hielo y agua. Se puede calcular que al terminar el experimento quedan 12.5 g de hielo sin fundir.

7.8. ¿Cuánto calor se libera al condensar 20 g de vapor a 100°C y enfriarlo a 20°C?

El calor de evaporación del agua a 100°C es

$$(40.7 \text{ kJ/mol})\left(\frac{1 \text{ mol}}{18.02 \text{ g}}\right) = 2.26 \text{ kJ/g}$$

$$\Delta H_{\text{condensación}} = -(\text{masa}) \times (\text{calor de evaporación}) = -(20 \text{ g})(2.26 \text{ kJ/g}) = -45.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{enfriamiento}} = C\Delta T = (4.184 \text{ J/g} \cdot {}^\circ\text{C})(20 \text{ g})[(20 - 100)^\circ\text{C}] = -6.7 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_{\text{condensación}} + \Delta H_{\text{enfriamiento}} = -45.2 \text{ kJ} - 6.7 \text{ kJ} = -51.9 \text{ kJ}$$

La cantidad de calor liberado es 51.9 kJ.

7.9. ¿Cuánto calor se requiere para convertir 40 g de hielo (C = 0.5 cal/g · K) a −10°C en vapor ($c = 0.5$ cal/g · K) a 120°C? (Apóyese en el problema 7.7, (1): 1°C puede sustituirse por 1 K.)

Calentamiento del hielo, desde −10°C hasta 0°C	$\Delta H = C\Delta T = (0.5 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(40 \text{ g})(10 \text{ K})$	= 0.2 kcal
Fusión del hielo a 0°C	$\Delta H = w \times H_{\text{fusión}} = (40 \text{ g})(80 \text{ cal/g})$	= 3.2 kcal
Calentamiento del agua, desde 0°C hasta 100°C	$\Delta H = C\Delta T = (1.00 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(40 \text{ g})(100 \text{ K})$	= 4.0 kcal
Evaporación hasta vapor de agua, a 100°C	$\Delta H = w \times H_{\text{evaporación}} = (40 \text{ g})(540 \text{ cal/g})$	= 21.6 kcal
Calentamiento del vapor, desde 100°C hasta 120°C	$\Delta H = C\Delta T = (0.5 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(40 \text{ g})(20 \text{ K})$	= 0.4 kcal

$\Delta H_{\text{total}} = (0.2 + 3.2 + 4.0 + 21.6 + 0.4)$ kcal = 29.4 kcal

www.FreeLibros.com

ECUACIONES TERMOQUÍMICAS

7.10. ¿Cuál es el calor de evaporación por gramo de agua, a 25°C y 1 atm?

La ecuación termoquímica para el proceso se puede escribir así:

$$H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$$

ΔH^o se calcula restando el valor de ΔH_f^o de los reactivos, del valor de ΔH_f^o de los productos (tabla 7-1).

$$\Delta H^o = \Delta H_f^o{}_{\text{ productos}} - \Delta H_f^o{}_{\text{ reactivos}} = -241.81 - (-285.83) = 44.02 \text{ kJ/mol}$$

La entalpía de evaporación por gramo es:

$$\frac{44.02 \text{ kJ/mol}}{18.02 \text{ g/mol}} = 2.44 \text{ kJ/g}$$

Observe que este calor de evaporación a 25°C es mayor que el valor a 100°C (2.26 kJ/g).

7.11. La ecuación termoquímica de la combustión del etileno gaseoso, C_2H_4, es:

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H^o = -1\,410 \text{ kJ}$$

Suponiendo un 70% de eficiencia, ¿cuántos kilogramos de agua a 20°C se pueden convertir en vapor a 100°C, al quemar 1 m^3 de C_2H_4 gaseoso medido en condiciones normales?

$$n(C_2H_4) = \frac{(1 \text{ m}^3)(1\,000 \text{ L/m}^3)}{22.4 \text{ L/mol}} = 44.6 \text{ mol}$$

$$\Delta H(1 \text{ m}^3) = n(C_2H_4) \times \Delta H(1 \text{ mol}) = (44.6 \text{ mol})(-1\,410 \text{ kJ/mol}) = -6.29 \times 10^4 \text{ kJ}$$

El calor aprovechable, con 70% de eficiencia, es $(0.70)(6.29 \times 10^4 \text{ kJ}) = 4.40 \times 10^4$ kJ.

El paso siguiente consiste en calcular el calor necesario para pasar de agua a 20°C a vapor a 100°C, cambio que se efectúa en dos pasos:

$$H_2O(l, 20°C) \rightarrow H_2O(l, 100°C) \qquad \Delta H = (4.184 \text{ kJ/kg} \cdot \text{K})(80 \text{ K}) = 335 \text{ kJ/g}$$

$$H_2O(l, 100°C) \rightarrow H_2O(g, 100°C) \qquad \Delta H = (40.7 \text{ kJ/mol})/(0.01802 \text{ kg/mol}) = 2\,259 \text{ kJ/g}$$

$$\Delta H_{\text{total}} = 2\,594 \text{ kJ/g}$$

La masa w de agua convertida es igual a la cantidad de calor disponible, dividida entre el calor necesario por kilogramo de agua que se convierte:

$$w(H_2O) = \frac{4.40 \times 10^4 \text{ kJ}}{2\,594 \text{ kJ/kg}} = 17.0 \text{ kg}$$

7.12. Calcule el valor de ΔH^o para la reducción de óxido férrico mediante aluminio (reacción termita) a 25°C.

Hay una reacción química asociada al problema y ésta se debe escribir como primer paso de la solución. También se puede tomar en cuenta la entalpía de formación (calor de formación) de los participantes en la reacción, proveniente de la tabla 7-1, y multiplicarla por el coeficiente que se usa para balancear la ecuación. Recuerde que para un elemento en estado fundamental, el valor de ΔH_f^o es cero.

$$\begin{array}{cccccc} 2Al + & Fe_2O_3 & \rightarrow & 2Fe + & Al_2O_3 \\ 2(0) & 1(-824.2) & & 2(0) & 1(-1\,675.7) \end{array}$$

Se deben analizar las unidades y lo que les sucede. Por ejemplo, el valor de Fe_2O_3, es 1 mol $\times$ (−824.2 kJ/mol) = −824.2 kJ.

www.FreeLibros.com

La definición formal de ΔH_f^o para la reacción es:

$$\Delta H^o = (\text{suma de } n\Delta H_f^o \text{ de los productos}) - (\text{suma de } n\Delta H_f^o \text{ de los reactivos})$$

$$\Delta H^o = (-1\,675.7) - (-824.2) = -851.5 \text{ kJ para un mol de } Fe_2O_3 \text{ que se reduce}$$

Observe que se puede mantener la fórmula general de ΔH^o anterior en el orden correcto si se toma en cuenta que durante la reacción se ganan los productos (signo positivo) y se pierden los reactivos (signo negativo).

7.13. Se determinó el valor de ΔH_f^o del N(g), no del nitrógeno en estado estándar, y resultó 472.7 kJ/mol, y para el O(g) fue 249 kJ/mol. Calcule el valor de ΔH^o en: *a*) kJ y *b*) kcal, para una reacción hipotética en la atmósfera superior,

$$N(g) + O(g) \rightarrow NO(g)$$

a) Al igual que en el problema 7.12, se escriben los calores de formación (multiplicados por 1 mol, debido a los coeficientes en la ecuación balanceada) obtenidos en la tabla 7-1. A continuación se hacen los cálculos del valor de ΔH^o para la reacción.

$$\begin{array}{ccccc} N(g) & + & O(g) & \rightarrow & NO(g) \\ +472.7 & & +249.2 & & +89.7 \end{array}$$

$$\Delta H^o = +89.7 - (+472.7 + 249.2) = -632.2. \text{ kJ}$$

b) El cálculo para la conversión de kJ a kcal para esta reacción exotérmica ($-\Delta H^o$) es:

$$(-632 \text{ kJ})/(4.184 \text{ kJ/kcal}) = -151.1 \text{ kcal}$$

7.14. Calcule la entalpía de descomposición de $CaCO_3$ para formar CaO y CO_2.

El primer paso consiste en escribir la ecuación balanceada de la reacción. El segundo paso consiste en escribir todos los valores de los calores de formación, tomando en cuenta que en este caso todos los coeficientes son 1. Con ello se puede calcular ΔH^o:

$$\begin{array}{rccccc} & CaCO_3(s) & \rightarrow & CaO(s) & + & CO_2(g) \\ \left(n\Delta H_f^o\right) \text{ kcal:} & -288.5 & & -151.6 & & -94.0 \end{array}$$

$$\Delta H^o = (-151.6 - 94.0) - (-288.5) = +42.9 \text{ kcal} \quad \text{o bien} \quad +179.5 \text{ kJ}$$

Observe que el valor positivo de la entalpía en esta descomposición indica que la reacción es endotérmica.

7.15. *a*) Calcule la entalpía de neutralización de un ácido fuerte con una base fuerte en agua. *b*) El calor que se libera en la neutralización del HCN, un ácido débil, con NaOH, es 12.1 kJ/mol. ¿Cuántos kilojoules se absorben en la ionización de 1 mol de HCN en agua?

a) La ecuación básica de la neutralización de un ácido con una base es:

$$\begin{array}{rccccc} & H^+(ac) & + & OH^-(ac) & \rightarrow & H_2O(l) \\ (n\Delta H_f^o)/\text{kJ} & O & & -230.0 & & -285.8 \end{array}$$

y

$$\Delta H^o = -258.8 - (-230.0) = -55.8 \text{ kJ (reacción exotérmica)}$$

b) La neutralización del HCN(ac) con NaOH(ac) se puede considerar como el resultado de dos procesos; eso quiere decir que se suman los valores de ΔH^o en la suma de reacciones. Los procesos son la ionización de HCN(ac) y la neutralización de $H^+(ac)$ con $OH^-(ac)$. Observe que como NaOH es una base fuerte al disolverse en agua, se supone que la

www.FreeLibros.com

ionización es completa y no es necesario escribir por separado una ecuación termoquímica para la ionización. Entonces, se anotan las siguientes reacciones:

$$\begin{array}{lll} \mathrm{HCN}(ac) \rightarrow \mathrm{H^+}(ac) + \mathrm{CN^-}(ac) & \Delta H^\circ = x & \text{(reacción de ionización)} \\ \mathrm{H^+}(ac) + \mathrm{OH^-}(ac) \rightarrow \mathrm{H_2O}(l) & \Delta H^\circ = -55.8\ \mathrm{kJ} & \\ \hline \text{Suma:}\quad \mathrm{HCN}(ac) + \mathrm{OH^-}(ac) \rightarrow \mathrm{H_2O}(l) + \mathrm{CN^-}(ac) & \Delta H^\circ = -12.1\ \mathrm{kJ} & \text{(reacción exotérmica)} \end{array}$$

La reacción total es exotérmica; sin embargo, la reacción de ionización es endotérmica, porque el valor de ΔH° para esa reacción es:

$$x + (-55.8) = -12.2 \qquad \text{y, al despejar,} \qquad x = -12.1 + 55.8 = +43.7\ \mathrm{kJ}$$

7.16. El calor desprendido en la combustión de acetileno gaseoso, C_2H_2, es 1 299 kJ/mol, a 25°C. Calcule la entalpía de formación de acetileno gaseoso.

Como se pide información para 1 mol de C_2H_2, se balanceará la reacción sólo con 1 mol de C_2H_2. También se pueden indicar los calores de formación para preparar los cálculos finales solicitados.

$$\begin{array}{lccccc} & \mathrm{C_2H_2}(g) + & \frac{5}{2}\mathrm{O_2}(g) \rightarrow & 2\mathrm{CO_2}(g) + & \mathrm{H_2O}(l) \\ (n\Delta H_f^\circ)/\mathrm{kJ} & 1(x) & \frac{5}{2}(0) & 2(-393.5) & 1(-285.8) \end{array}$$

y

$$\Delta H^\circ = -1\ 299.1\ \mathrm{kJ/mol} = [2(-393.5) + (-285.8)] - x$$
$$x = n\Delta H_f^\circ \text{ para } \mathrm{C_2H_2}(g) = +226.3\ \mathrm{kJ}$$

7.17. ¿Cuánto calor se necesita para preparar 1 kg de CaC_2 de acuerdo con la siguiente reacción?

$$\mathrm{CaO}(s) + 3\mathrm{C}(s) \rightarrow \mathrm{CaC_2}(s) + \mathrm{CO}(g)$$

Como antes, los calores de formación se escriben y se hacen los cálculos.

$$\begin{array}{lcccc} & \mathrm{CaO}(s) + & 3\mathrm{C}(s) \rightarrow & \mathrm{CaC_2}(s) + & \mathrm{CO}(g) \\ (n\Delta H_f^\circ)/\mathrm{kJ} & 1(-634.3) & 3(0) & 1(-59.4) & 1(-110.5) \end{array}$$

$$\Delta H^\circ = (-59.4 - 110.5) - (-634.3) = +464.4\ \mathrm{kJ/mol\ CaC_2}$$

Éste es el calor necesario para preparar 1 mol de CaC_2 (reacción endotérmica). Un kilogramo de CaC_2 requiere:

$$\left(\frac{1\ 000\ \mathrm{g\ CaC_2}}{64.10\ \mathrm{g\ CaC_2/mol\ CaC_2}}\right)(464.4\ \mathrm{kJ/mol\ CaC_2}) = 7\ 245\ \mathrm{kJ}$$

7.18. ¿Cuántos kilojoules de calor se liberan durante la formación de 1 mol de H_2S a partir de FeS y ácido clorhídrico diluido?

$$\begin{array}{lccc} \mathrm{FeS}(s) + & 2\mathrm{H^+}(ac) \rightarrow & \mathrm{Fe^{2+}}(ac) + & \mathrm{H_2S}(g) \\ -100.0 & 0 & -89.1 & -20.6 \end{array}$$

Como HCl y $FeCl_2$ son electrólitos fuertes (se ionizan bien en agua), el ion cloruro, que no participa en la reacción (es un *ion espectador*), se puede omitir en la ecuación balanceada:

$$\Delta H^\circ = (-89.1 - 20.6) - (-100.0) = -9.7\ \mathrm{kJ/mol\ de\ H_2S}$$

www.FreeLibros.com

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

CAPACIDAD CALORÍFICA Y CALORIMETRÍA

7.19. ¿Cuántas calorías se requieren para calentar desde 15°C hasta 65°C lo siguiente? *a*) 1.0 g de agua; *b*) 5.0 g de vidrio Pyrex®; *c*) 20 g de platino. (El calor específico del vidrio es 0.20 cal/g · K y el del platino es 0.032 cal/g · K.)

Resp. *a*) 50 cal; *b*) 50 cal; *c*) 32 cal

7.20. Es muy importante poder hacer la conversión de calorías a joules y viceversa. Exprese los resultados del problema 7.19 en joules y en kJ.

Resp. (*a* y *b*) 209.2 J y 0.2092 kJ; *c*) 133.9 J y 0.1339 kJ

7.21. La combustión de 5.00 g de coque provocó que la temperatura de 1.00 kg de agua aumentara de 10°C a 47°C. Calcule el poder calorífico del coque.

Resp. 7.4 kcal/g o bien 31 kJ/g

7.22. Suponiendo que se puede aprovechar 50% del calor, ¿cuántos kilogramos de agua a 15°C pueden calentarse hasta 95°C quemando 200 L de metano, CH_4, medidos en condiciones normales? El calor de combustión del metano es 891 kJ/mol.

Resp. 12 kg de agua

7.23. El calor de combustión del etano gaseoso, C_2H_6, es 1 561 kJ/mol. Suponiendo que se aprovecha 60% de ese calor, ¿cuántos litros de etano (en condiciones normales) se deben quemar para obtener calor suficiente para convertir 50 kg de agua a 10°C en vapor a 100°C?

Resp. 3 150 L

7.24. Se va a identificar una sustancia de naturaleza metálica y una de las pistas para identificarla es su capacidad calorífica. Un trozo del metal que pesó 150 g necesitó 38.5 cal para aumentar su temperatura de 22.8°C a 26.4°C. Calcule la capacidad calorífica específica del metal y determine si corresponde con la aleación, cuya capacidad calorífica específica es 0.0713 cal/g · K.

Resp. Sí, es la misma aleación de acuerdo con su capacidad calorífica; coincide con 0.0713 cal/g · K.

7.25. Se refinó un mineral y se cree que el metal obtenido es oro. Una prueba para saberlo es determinar el calor específico del metal y compararlo con el del oro, permitiendo una *tolerancia* de 2% (de más o de menos). La cantidad de calor necesario para elevar la temperatura de 25.0 gramos del metal, desde 10.0°C hasta 23.6°C, fue 10.78 cal. El calor específico del oro es 0.0314 cal/g°C.

Resp. El calor específico de la muestra es 0.0317 cal/g°C, un poco más que 1% mayor que el calor específico del oro.

7.26. Se calentó a 90.0°C una muestra de 45.0 g de una aleación y después se dejó caer en un vaso que contenía 82 g de agua a 23.50°C. La temperatura del agua aumentó a 26.25°C. ¿Cuál es el calor específico de la aleación?

Resp. 0.329 J/g · K o bien 0.079 cal/g · K

7.27. Una bala de plomo disparada pesó 35.4 g después de limpiarla; se calentó a 91.50°C y después se colocó en 50.0 mL de agua a 24.73°C. La temperatura del agua aumentó a 26.50°C. Se obtuvo bala del arma de un sospechoso y su calor específico fue 0.03022 cal/g°C. ¿Cuál es el calor específico de la bala disparada? ¿Podría proceder del mismo lote de balas?

Resp. El calor específico de la muestra es 0.03946 cal/g°C. Los calores específicos difieren en 0.00924 cal/g°C. Una interpretación es que la bala obtenida tiene un calor específico 31% mayor que la bala disparada y ello tendería a eliminar la semejanza sospechada.

7.28. Si el calor específico de una sustancia es *h* cal/g · K, ¿cuál es su calor específico en Btu/lb · °F?

Resp. 461*h* Btu/lb · °F

7.29. ¿Cuánta agua a 20°C sería necesaria para enfriar un trozo de cobre de 34 g, con calor específico de 0.0924 cal/g · K, desde 98°C hasta 25°C?

Resp. 46 g de H_2O

7.30. Calcule la temperatura que resulta cuando se mezclan 1 kg de hielo a 0°C con 9 kg de agua a 50°C. El calor de fusión del hielo es 80 cal/g (355 J/g).

Resp. 37°C

www.FreeLibros.com

7.31. Un aspersor automático contra incendio depende de que una parte metálica de punto de fusión bajo deje salir agua cuando sea necesario. ¿Cuánto calor se requeriría para fundir un trozo de 5 g de plomo (P. f. = 327°C, calor específico de 0.03 cal/g · K) que se usa como tapón, en un aspersor que está normalmente a una temperatura ambiente de 25°C? Exprese el resultado en calorías y en joules.

Resp. 45.3 cal o bien 189.5 J

7.32. ¿Cuánto calor se requiere para que 10 g de hielo a 0°C se conviertan en vapor a 100°C? El calor de evaporación del agua a 100°C es 540 cal/g (2 259 J/g).

Resp. 7.2 kcal o bien 30 kJ

7.33. Una caldera que alimenta una turbina de vapor, en una central eléctrica, debe aumentar la temperatura del agua desde la temperatura ambiente, cambiar su estado físico y obtener vapor vivo (muy caliente). ¿Cuánta energía (kcal y kJ) se necesitaría para convertir 15 000 L de agua a 25°C en vapor a 175°C? Para el vapor se requiere 0.5 cal/g · K.

Resp. 9 800 kcal o bien 41 000 kJ

7.34. Un vaso de espuma de estireno para café funciona como un calorímetro poco costoso para mediciones que no requieren gran exactitud. Se agregó un gramo de KCl(s) a 25.0 mL de agua en uno de esos vasos, a 24.33°C. Se disolvió en forma rápida y completa al agitarlo suavemente. La temperatura mínima que se obtuvo fue 22.12°C. Calcule el valor de ΔH° del calor de disolución del KCl, en kJ/mol. Puede suponer que la disolución tiene la misma capacidad calorífica que el agua y que no es necesario considerar las capacidades caloríficas del vaso y del termómetro.

Resp. $\Delta H^{\circ}_{\text{disolución}} = +17.2$ kJ/mol

7.35. En un calorímetro de hielo se efectúa una reacción química en contacto térmico con una mezcla de hielo y agua a 0°C. Todo el calor liberado por la reacción se usa para fundir el hielo. El cambio de volumen de la mezcla de hielo y agua indica la cantidad que se ha fundido. Cuando se mezclaron disoluciones que contenían 1.00 milimol de $AgNO_3$ y 1.00 milimol de NaCl en ese calorímetro, habiéndose enfriado ambas disoluciones a 0°C, se fundió 0.20 g de hielo. Suponiendo que la reacción es completa, ¿cuál es el valor de ΔH para la reacción $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$?

Resp. −67 kJ o bien −16 kcal

7.36. Una porción de 15.3 g de un líquido orgánico, a 26.2°C, se vertió en la cámara de reacción de un calorímetro de hielo y se enfrió a 0.0°C. El aumento en el nivel del agua indicó que se fundieron 3.09 g de hielo. Calcule el calor específico de ese líquido orgánico.

Resp. 0.616 cal/g · K o bien 2.58 J/g · K

ECUACIONES TERMOQUÍMICAS

7.37. ¿Cuál es el calor de sublimación del yodo sólido a 25°C?

Resp. 14.92 kcal/mol de I_2 o bien 62.4 kJ/mol de I_2

7.38. Calcule la cantidad de energía que interviene en el cambio de 650 g de I_2 del estado gaseoso al estado sólido, a 25°C.

Resp. 32.67 kcal o bien 136.7 kJ

7.39. El proceso de disolución de H_2S gaseoso en agua, ¿es exotérmico o endotérmico? ¿Hasta qué grado?

Resp. Exotérmico; 4.6 kcal/mol (19.1 kJ/mol). (*Nota:* La respuesta correcta es −4.6 cal/mol. Recuerde que un valor negativo indica que un proceso, físico o químico, es exotérmico.)

7.40. ¿Cuánto calor se libera al disolver 1 mol de HCl(g) en una gran cantidad de agua? (*Sugerencia:* El HCl se ioniza por completo en disolución diluida.)

Resp. 17.9 kcal o bien 74.8 kJ

7.41. La entalpía estándar de formación de H(g) resultó ser 218.0 kJ/mol. Calcule el valor de ΔH°, en kilojoules, para los dos casos siguientes: *a*) $H(g) + Br(g) \rightarrow HBr(g)$; *b*) $H(g) + Br_2(l) \rightarrow HBr(g) + Br(g)$

Resp. *a*) −366.2 kJ; *b*) −142.6 kJ

7.42. Determine el valor de ΔH° de descomposición de 1 mol de $KClO_3$ sólido para formar KCl sólido y oxígeno gaseoso.

Resp. −10.9 kcal o bien −45.5 kJ

www.FreeLibros.com

7.43. El calor liberado al neutralizar CsOH con todos los ácidos fuertes es 13.4 kcal/mol. El calor desprendido al neutralizar CsOH con HF (un ácido débil) es 16.4 kcal/mol. Calcule el valor de ΔH° para la ionización de HF en agua.

Resp. −3.0 kcal/mol

7.44. Calcule el calor que se desprende al apagar 1 kg de cal viva (CaO) según la reacción:

$$CaO(s) + H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s)$$

Resp. 282 kcal o bien 1 180 kJ

7.45. El calor liberado en la combustión completa de 1 mol de CH_4 gaseoso para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ es 890 kJ. Calcule la entalpía de formación de 1 mol de CH_4 gaseoso.

Resp. −75 kJ/mol

7.46. El calor desprendido en la combustión de 1 g de almidón, $(C_6H_{10}O_5)_n$, para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ es 17.48 kJ. Calcule la entalpía estándar de formación de 1 g de almidón.

Resp. −5.88 kJ

7.47. El calor desprendido al disolver $CuSO_4$ es 73.1 kJ/mol. ¿Cuál es el valor de ΔH_f° del SO_4^{2-} (ac)?

Resp. −909.3 kJ/mol

7.48. El calor de disolución de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en un gran exceso de agua es 5.4 kJ/mol (endotérmica). Vea el problema 7.47 y calcule el calor de reacción para:

$$CuSO_4(s) + 5H_2O(l) \rightarrow CuSO_4 \cdot 5H_2O(s)$$

Resp. 78.5 kJ (es exotérmica y se expresa como −78.5 kJ o bien −18.8 kcal).

7.49. El calor desprendido durante la combustión de 1 mol de $C_2H_6(g)$ para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ es 1 559.8 kJ, y para la combustión completa de 1 mol de $C_2H_4(g)$ es 1 410.8 kJ. Calcule ΔH para la siguiente reacción:

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$$

$\Delta H = -97.0$kJ. ¿Cuál es el calor de disolución de $CaCl_2$ (anhidro) en un gran volumen de agua?

Resp. −136.8 kJ

7.50. La disolución de $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ en un gran volumen de agua es endotérmica, su valor es 14.6 kJ/mol. Para la reacción siguiente, $\Delta H = -97.0$ kJ. ¿Cuál es el calor de disolución de $CaCl_2$ (anhidro) en un gran volumen de agua?

$$CaCl_2(s) + 6H_2O(l) \rightarrow CaCl_2 \cdot 6H_2O(s)$$

Resp. 82.4 kJ/mol (exotérmica)

7.51. La hidrólisis es una reacción importante en química orgánica en la que una molécula grande se combina con una molécula de agua y se divide formando dos moléculas más pequeñas. Como en los reactivos y en los productos están presentes la misma cantidad y la misma clase de enlaces químicos, sería de esperarse que el cambio de energía fuera pequeño. Calcule ΔH° para la hidrólisis del éter dimetílico en fase gaseosa, de acuerdo con los valores de la tabla 7-1 y los siguientes valores adicionales de calor de formación: $CH_3OCH_3(g) = -185.4$ kJ/mol y $CH_3OH(g) = -201.2$ kJ/mol.

$$CH_3OCH_3(g) + H_2O(g) \rightarrow 2CH_3OH(g)$$

Resp. $\Delta H^{\circ} = +24.8$ kJ

7.52. En la producción comercial del gas de agua (gas pobre o gas azul) se usa la reacción $C(s) + H_2O(g) \rightarrow H_2(g) + CO(g)$. El calor necesario para esta reacción endotérmica se puede obtener agregando una cantidad limitada de oxígeno y quemando algo de carbón para formar CO_2. ¿Cuántos gramos de carbón deben quemarse hasta CO_2 para proporcionar el calor suficiente para la conversión de 100 g de carbón en gas de agua? Suponga que no se pierde calor en el ambiente.

Resp. 33.4 g

www.FreeLibros.com

7.53. La siguiente reacción se puede invertir:

$$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O \rightarrow Na_2SO_4 + 10H_2O \Delta H = +18.8\text{kcal}$$

La reacción procede totalmente hacia la derecha a temperaturas mayores de 32.4°C y permanece totalmente hacia la izquierda abajo de esta temperatura. Se ha usado tal sistema en algunas viviendas con energía solar para calentarlas por la noche con la energía absorbida de la radiación solar durante el día. ¿Cuántos pies cúbicos de gas combustible podrían ahorrarse durante la noche, invirtiendo la deshidratación de una carga fija de 100 lb de $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$? Suponga que el poder calorífico del gas es 2 000 Btu/pie^3.

Resp. 5.3 pies^3

7.54. Se produce gran cantidad de calor cuando se quema la pólvora. Se puede obtener pólvora a partir de carbón vegetal (carbono), $KClO_4$, y azufre. De acuerdo con las reacciones siguientes, calcule la cantidad de energía emitida cuando se quema 1 mol de pólvora, suponiendo que se obtiene 1 mol de pólvora con la adición de 1 mol de cada una de las sustancias que se adicionan.

Sugerencias: i) Balancee las ecuaciones; las fracciones son válidas; *ii*) el O_2 puede proceder del aire.

$$\text{Carbón vegetal } C + O_2 \rightarrow CO; \quad \text{Azufre } S + O_2 \rightarrow SO_2$$
$$\text{y } CO + O_2 \rightarrow CO_2 \quad \text{y } SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3$$
$$\text{Al calentar, } KClO_4 \rightarrow KCl + O_2$$

Resp. −189.5 kcal o −792.6 kJ

7.55. Un criterio importante de conveniencia de reacciones de combustión para cohetes es el poder calorífico, en kilojoules, ya sea por gramo de reactivo o por centímetro cúbico de reactivo. Calcule esas dos cantidades para cada una de las reacciones siguientes:

a) $N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) \rightarrow N_2(g) + 4H_2O(g)$

b) $2LiBH_4(s) + KClO_4(s) \rightarrow Li_2O(s) + B_2O_3(s) + KCl(s) + 4H_2(g)$

c) $6LiAlH_4(s) + 2C(NO_2)_4(l) \rightarrow 3Al_2O_3(s) + 3Li_2O(s) + 2CO_2(g) + 4N_2(g) + 12H_2(g)$

d) $4HNO_3(l) + 5N_2H_4(l) \rightarrow 7N_2(g) + 12H_2O(g)$

e) $7N_2O_4(l) + C_9H_{20}(l) \rightarrow 9CO_2(g) + 10H_2O(g) + 7N_2(g)$

f) $4ClF_3(l) + (CH_3)_2N_2H_2(l) \rightarrow 2CF_4(g) + N_2(g) + 4HCl(g) + 4HF(g)$

Use los siguientes valores de densidad: $N_2H_4(l)$, 1.01 g/cm^3; $H_2O_2(l)$, 1.46 g/cm^3; $LiBH_4(s)$, 0.66 g/cm^3; $KClO_4(s)$, 2.52 g/cm^3; $LiAlH_4(s)$, 0.92 g/cm^3; $C(NO_2)_4(l)$, 1.65 g/cm^3; $HNO_3(l)$, 1.50 g/cm^3; $N_2O_4(l)$, 1.45 g/cm^3; $C_9H_{20}(l)$, 0.72 g/cm^3; $ClF_3(l)$, 1.77 g/cm^3; $(CH_3)_2N_2H_2(l)$, 0.78 g/cm^3. Al calcular el volumen de cada mezcla de reacción, suponga que los reactivos están presentes en proporciones estequiométricas.

Resp. *a*) 6.4 kJ/g, 8.2 kJ/cm^3; *b*) 8.3 kJ/g, 12.4 kJ/cm^3; *c*) 11.4 kJ/g, 14.6 kJ/cm^3; *d*) 6.0 kJ/g, 7.5 kJ/cm^3; *e*) 7.2 kJ/g, 8.9 kJ/cm^3; *f*) 6.0 kJ/g, 9.1 kJ/cm^3

7.56. Con frecuencia, el fuego de las chimeneas es más caliente que lo normal porque se usa un acelerador, como el nonano, C_9H_{20}. ¿Cuánto calor adicional habría en una chimenea en la que se agregaran 500 g de nonano y los productos fueran gaseosos?

Resp. 1 358.6 kcal o bien 5 684.2 kJ

7.57. Uno de los primeros modelos del avión supersónico Concorde consumía 4 700 galones de combustible para aviación por hora, a su velocidad de crucero. La densidad del combustible es 6.65 libras por galón y el valor de ΔH de combustión es −10 500 kcal/kg. Exprese el consumo de potencia, en megawatts (1 MW = 10^6 W = 10^6 J/s), durante el viaje.

Resp. 173 MW

7.58. Dos disoluciones, que al principio estaban a 25.08°C, se mezclaron en una botella aislada. Una era 400 mL de una disolución con 0.200 mol de un ácido monoprótico débil. La otra era 100 mL con 0.800 mol de NaOH por litro de disolución. La temperatura aumentó a 26.25°C. ¿Cuánto calor se desprende en la neutralización de un mol del ácido? Suponga que las densidades de todas las disoluciones son 1.00 g/cm^3 y que todas sus capacidades caloríficas específicas son 4.2 J/g · K. En realidad, esas hipótesis no son exactas en varios puntos porcentuales, pero casi se compensan entre sí.

Resp. 31 kJ/mol

7.59. En una lámpara de minero, como las que se usaban antaño, se quema acetileno, C_2H_2, que se prepara, cuando se necesita, dejando caer agua sobre carburo de calcio, CaC_2. El diseñador de la lámpara debe conocer cuánto se calentará la cámara

www.FreeLibros.com

de carburo de calcio porque se instala en el casco del minero y no quisiera provocar una explosión. Calcule el calor producido por litro de C_2H_2 generado. (kJ/L, en condiciones normales; consulte el problema 7.16.)

$$CaC_2(s) + 2H_2O(l) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$$

Resp. 5.77 kJ/L ($\Delta H^o = -129.3$ kJ/mol)

7.60. La lámpara de minero del problema 7.59 servirá también para éste. *a*) ¿Cómo se compara el calor de combustión del C_2H_2 con el calor generado al obtenerlo a partir de carburo de calcio? *b*) Si se suma la reacción de formación de acetileno con la reacción de combustión, la reacción total en la lámpara es:

$$CaC_2(s) + H_2O(l) + \left(\frac{5}{2}\right)O_2(g) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + 2CO_2(g)$$

Calcule el valor de ΔH^o para esta reacción y compárela con los resultados de los cálculos parciales de los problemas 7.59 y 7.60*a*).

Resp. *a*) Calor de combustión = 58.0 kJ//L ($\Delta H = -1\,299$ kJ/mol). Aproximadamente 10 veces mayor que el resultado del problema 7.59. *b*) El resultado es exactamente igual a la suma de los cálculos anteriores ($-129.3 - 1\,299.1$); $\Delta H^o = -1\,428$ kJ/mol.

7.61. El carbonato de calcio reacciona con HCl gaseoso, y con esta reacción se puede neutralizar una fuga del gas, que es muy corrosivo. Calcule e interprete el valor termodinámico para la neutralización de 200 kg de HCl gaseoso mediante la reacción $2HCl(g) + CaCO_3(s) \rightarrow CaCl_2(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$. (El calor de formación de $CaCl_2$ es -190.0 kcal/mol.)

Resp. -25.3 kcal (-106 kJ). El valor negativo indica que es una reacción exotérmica.

www.FreeLibros.com

ESTRUCTURA ATÓMICA Y LA LEY PERIÓDICA

8

ABSORCIÓN Y EMISIÓN DE LUZ

La teoría atómica moderna tuvo una gran aceptación cuando se reconoció que el átomo individual tiene espectros de absorción y emisión de luz, formados por *líneas* angostas del espectro, a longitudes de onda específicas, y no las *bandas* anchas típicas de las moléculas y los compuestos poliatómicos. En vista de que el espectro de líneas de cada elemento es característico de ese elemento, se puede aplicar la espectroscopia atómica para realizar análisis elementales precisos de muchos materiales químicamente simples y complejos. En esos estudios se aprovecha el carácter ondulatorio de la luz, así como su carácter corpuscular.

Carácter ondulatorio de la luz

Se puede considerar que un rayo de luz es una forma de energía emitida por una fuente. Se puede concebir un rayo de luz en forma de onda sinusoidal, como la de la figura 8-1. La distancia entre dos ondas, que se suele medir desde las crestas, es la *longitud de onda* y se le asigna el símbolo lambda, λ. La *frecuencia* indica el número de ondas que pasa por un punto en el espacio por segundo; se le asigna el símbolo nu, ν. El *hertz* se usa normalmente como unidad de frecuencia: $1\ \text{Hz} = 1\ \text{s}^{-1}$.

El producto de la longitud de onda por la frecuencia es igual a la velocidad de la luz, que se suele representar por c:

$$c = \lambda\nu$$

La velocidad de la luz en el vacío es igual para todas las longitudes de onda, 2.998×10^8 m/s. La fórmula anterior indica que hay una relación inversa simple entre la longitud de onda y la frecuencia: $\lambda = c/\nu$ o $\nu = c/\lambda$. La velocidad de la luz en la atmósfera es un poco menor que en el vacío. Sin embargo, la disminución de la velocidad es 0.1% menor que la del valor en el vacío, y se acepta 2.998×10^8 m/s en la mayor parte de los casos, por el poco error porcentual introducido. Otro término que se usa con frecuencia es el *número de onda*, $\tilde{\nu}$, que se define como $1/\lambda$ (o como ν/c). La unidad más común del número de onda es cm^{-1}.

Carácter corpuscular de la luz

La energía luminosa se emite, absorbe o convierte en otras formas de energía en unidades individuales llamadas *cuantos*. Con frecuencia, la unidad de energía luminosa es considerada como la partícula de luz llamada *fotón*.

www.FreeLibros.com

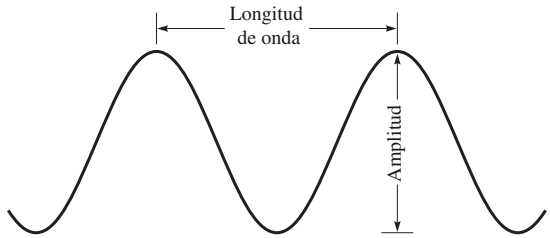


Figura 8-1

La energía de un fotón es proporcional a la frecuencia:

$$\varepsilon = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}\,\mathrm{J \cdot s})\nu$$

La *constante de Planck*, h, es la constante universal de proporcionalidad.

En los estudios químicos se trabaja con radiaciones cuyas longitudes de onda varían desde 0.1 nm (rayos X) hasta varios centímetros (microondas). Tome en cuenta que la luz visible está entre los límites de 400 a 700 nm.

INTERACCIÓN DE LA LUZ CON LA MATERIA

Un gran paso hacia la comprensión de la estructura atómica fue la explicación del espectro del hidrógeno, por parte de Bohr. Sus postulados fueron:

1. El electrón del átomo de hidrógeno gira en torno al núcleo, en órbitas circulares estables.
2. En cada órbita estable, la atracción electrostática entre el electrón, con carga negativa, y el núcleo, con carga positiva, es la fuerza centrípeta (que atrae el electrón hacia el núcleo) necesaria para el movimiento circular del electrón. La energía del átomo es la suma de la energía potencial de la interacción electrostática entre núcleo y electrón, y la energía cinética del movimiento del electrón.
3. Sólo se permiten ciertas órbitas estables: aquellas para las que el momento angular del electrón es un número entero, n, que multiplica a la constante $h/2\pi$. (La h es la constante de Planck ya presentada.)
4. Un electrón puede pasar de una órbita estable a otra absorbiendo o emitiendo una cantidad de energía exactamente igual a la diferencia entre las energías de las dos órbitas. Se absorbe energía cuando se pasa a un nivel más alto (más alejado del núcleo) y se desprende (no necesariamente la misma longitud de onda) cuando el electrón regresa a la órbita original. Si esta energía se absorbe o se desprende en forma de luz, un solo fotón de luz absorbida o emitida debe poseer la diferencia necesaria de energía, es decir:

   $$h\nu = |\Delta E|$$

   donde ΔE es la diferencia entre las energías de las órbitas inicial y final.

De manera satisfactoria, Bohr explicó con su teoría las series de líneas espectrales observadas para el hidrógeno. Las energías calculadas para las órbitas, en la forma más simple de la teoría, son:

$$E(n) = -\frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}$$

donde m y e son la masa y la carga del electrón, ε_0 es la permitividad del espacio vacío y Z es el número atómico del núcleo (1 para el hidrógeno). Observe que la energía es negativa con respecto al estado en el que el electrón y el núcleo están muy separados, que es el estado de energía cero. En unidades del SI:

$$m = 9.1095 \times 10^{-31}\,\mathrm{kg} \qquad e = 1.602 \times 10^{-19}\,\mathrm{C} \qquad \varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}\,\mathrm{C^2/N \cdot m^2}$$

www.FreeLibros.com

Los números de onda admisibles calculados para el espectro son:

$$\tilde{\nu} = \frac{|E(n_2) - E(n_1)|}{hc} = \frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} \left| \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right| = RZ^2 \left| \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right|$$

donde $n_1 < n_2$ en absorción, y $n_1 > n_2$ en emisión. La cantidad R es la *constante de Rydberg* y se define sólo en términos de constantes universales; su valor es 109 737 cm^{-1}:

$$R = \frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^3 c} = 109\,737\,\text{cm}^{-1}$$

Nota: El valor observado para ^1H es 0.06% menor por el efecto de *masa reducida*. De acuerdo con un refinamiento de la teoría simple de Bohr, R aumenta al incrementar la masa del núcleo, hasta un máximo de 109 737 cm^{-1}. Los radios calculados de las órbitas son:

$$r(n) = \frac{n^2}{Z} a_0 \qquad \text{donde} \qquad a_0 = \frac{h^2\,\varepsilon_0}{\pi me^2}$$

El valor calculado por Bohr para la primera órbita del hidrógeno ($n = 1$) es $a_0 = 5.29 \times 10^{-11}$ m = 0.529 Å.

Precaución: Aunque se mejore y amplíe, la teoría de Bohr sólo se aplica al hidrógeno y a las especies hidrogenoides, como He^+ y Li^+. La teoría no explica los espectros de los átomos que contienen dos electrones ni tampoco explica la existencia y estabilidad de los compuestos químicos. El siguiente paso para comprender los átomos requiere examinar la naturaleza ondulatoria de la materia.

PARTÍCULAS Y ONDAS

Louis de Broglie propuso que no sólo la luz tiene las propiedades duales de ondas y partículas, sino que también las partículas de materia poseen propiedades ondulatorias. La longitud de onda de esas ondas de partículas es:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

donde m y v son la masa y la velocidad de la partícula. La constante de Planck, h, es tan pequeña, que las longitudes de onda sólo están en una región observable para partículas de masa atómica o subatómica.

Se confirmó experimentalmente la relación de Louis de Broglie para un haz de electrones de una sola energía y a esto siguió un desarrollo teórico de la *mecánica cuántica*, llamada también *mecánica ondulatoria*. No sólo se reprodujo la exitosa predicción de Bohr de los niveles de energía estables en los átomos de hidrógeno, sino que el concepto ahora se puede aplicar a átomos de muchos electrones y a moléculas de muchos átomos. Se sustituyen los postulados de Bohr por la *ecuación de Schrödinger*, que se debe resolver con los métodos de las ecuaciones diferenciales parciales. La ecuación tiene semejanzas matemáticas con las descripciones de ondas físicas; la introducción arbitraria de números enteros en la teoría de Bohr tiene la justificación, en mecánica cuántica, por el requisito de que las soluciones ondulatorias de la ecuación deben ser continuas, finitas y de un solo valor. Las soluciones del estado estable de la ecuación de onda corresponden a estados de energía fija, como en la teoría de Bohr, y en muchos casos, incluido el átomo de hidrógeno, de momento angular fijo. Muchas otras propiedades descriptivas, como la ubicación de un electrón, definitivamente no son fijas, pero se representan con probabilidades de distribución dentro de un intervalo de valores numéricos. En el átomo de hidrógeno, el electrón no se confina a una órbita bidimensional, sino que se representa por una onda que se extiende en el espacio tridimensional. La amplitud de onda indica la probabilidad variable de encontrar el electrón en lugares diferentes con respecto al núcleo.

Orbitales

Una solución de la ecuación de Schrödinger debe satisfacer tres condiciones cuánticas, que corresponden a las tres dimensiones espaciales. Cada condición cuántica introduce un número entero, llamado *número cuántico*, en la solución. Existe una solución aparte que describe una distribución de probabilidades de encontrar el electrón en varios lugares,

www.FreeLibros.com

para cada conjunto permitido de tres números cuánticos. Esa solución se llama *orbital*; es parecida a una fotografía de tiempo hipotética de un electrón, tomada durante un intervalo suficiente para que cada región del espacio quede representada por la probabilidad ponderada de encontrar el electrón en esa región. Los tres números cuánticos se suelen designar de la siguiente manera:

1. *Número cuántico principal, n*: este número determina casi exclusivamente la energía del orbital en sistemas de un electrón y sigue siendo el principal determinante de la energía en sistemas de muchos electrones.
2. *Número cuántico del momento angular, l*: este número define la forma del orbital y, junto con *n*, define la distancia promedio del electrón al núcleo.
3. *Número cuántico magnético, m*: este número determina la orientación del orbital en el espacio.

Además de las tres dimensiones espaciales que describen las posiciones del electrón y del núcleo, hay una cuarta dimensión, interna del electrón mismo, relacionada con el *espín* o giro del electrón respecto a un eje interno, caracterizado por el momento magnético asociado con este espín. El número cuántico asociado con el espín del electrón se suele representar con m_s.

Cada uno de los cuatro números cuánticos sólo puede tener ciertos valores, que son:

a) *n* puede ser cualquier entero positivo. Se dice que los electrones que tienen determinado valor de *n* están en el mismo *nivel* (órbita). Los niveles se representan con letras mayúsculas, así:

n	1	2	3	4	5	6	7
Designación	*K*	*L*	*M*	*N*	*O*	*P*	*Q*

b) El valor de *l* varía desde 0 hasta $n - 1$. Los valores de *l* se representan con letras minúsculas, así:

l	0	1	2	3	4
Designación	*s*	*p*	*d*	*f*	*g*

Se suele especificar un orbital con su número cuántico principal (*n*), seguido por la letra correspondiente a su valor de *l*. Por ejemplo: 2*s*, 2*p*, 4*d* y 5*f*.

c) m_l puede tener cualquier valor entero desde $-l$ hasta $+l$. Esta regla indica la *cantidad* de orbitales, que es $2l + 1$, asociada con una combinación determinada (n, l). Hay tres orbitales *p* correspondientes a $m_l = 1$, 0 y -1. Sin embargo, en química suele ser más común usar un conjunto nuevo de tres orbitales orientados a lo largo de los ejes *x*, *y* y *z* para presentar la forma y la dirección de esos orbitales. Además, hay 5 orbitales *d* y 7 orbitales *f* que tienen diferentes formas y orientaciones en el espacio.

d) Los valores de m_s pueden ser $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$.

Las probabilidades de encontrar un electrón a varias distancias *r* del núcleo del hidrógeno se muestran en la figura 8-2, para varias combinaciones (n, l). Las formas de los orbitales *s*, *p* y *d* se muestran en la figura 8-3. Al inspeccionar la figura 8-2 resalta un detalle que surge como una consecuencia matemática exacta de la teoría: cuando $l = n - 1$, la distancia más probable del electrón al núcleo es exactamente igual al radio de la órbita de Bohr, n^2a_0. En general, la distancia promedio del electrón al núcleo aumenta al incrementar *n*. Esta misma figura muestra otra propiedad interesante de todos los valores permitidos de *l*, excepto el máximo, para determinada *n*, que es la existencia de mínimos de probabilidad cero, correspondientes a *superficies nodales* esféricas en torno al núcleo; en ellas no se encuentra el electrón. La figura 8-3 muestra que los orbitales *s* tienen la forma de una esfera, con el núcleo en el centro. Cada orbital *p* se concentra a lo largo de las porciones + y − de uno de los ejes cartesianos (*x*, *y* o *z*), con un *plano nodal* de probabilidad cero perpendicular a ese eje, en el núcleo. De los cinco orbitales *d* permitidos para determinada *n*, sólo cuatro tienen la misma forma, un trébol de cuatro hojas tridimensional, estando la máxima probabilidad a lo largo de los ejes *x* y *y*, en el caso de $d_{x^2-y^2}$, y entre los ejes, en el caso de d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}. Cada uno de esos orbitales tiene dos

www.FreeLibros.com

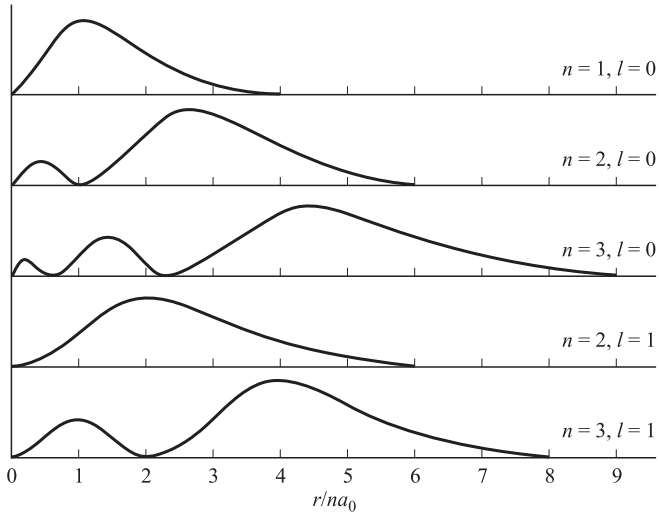


Figura 8-2

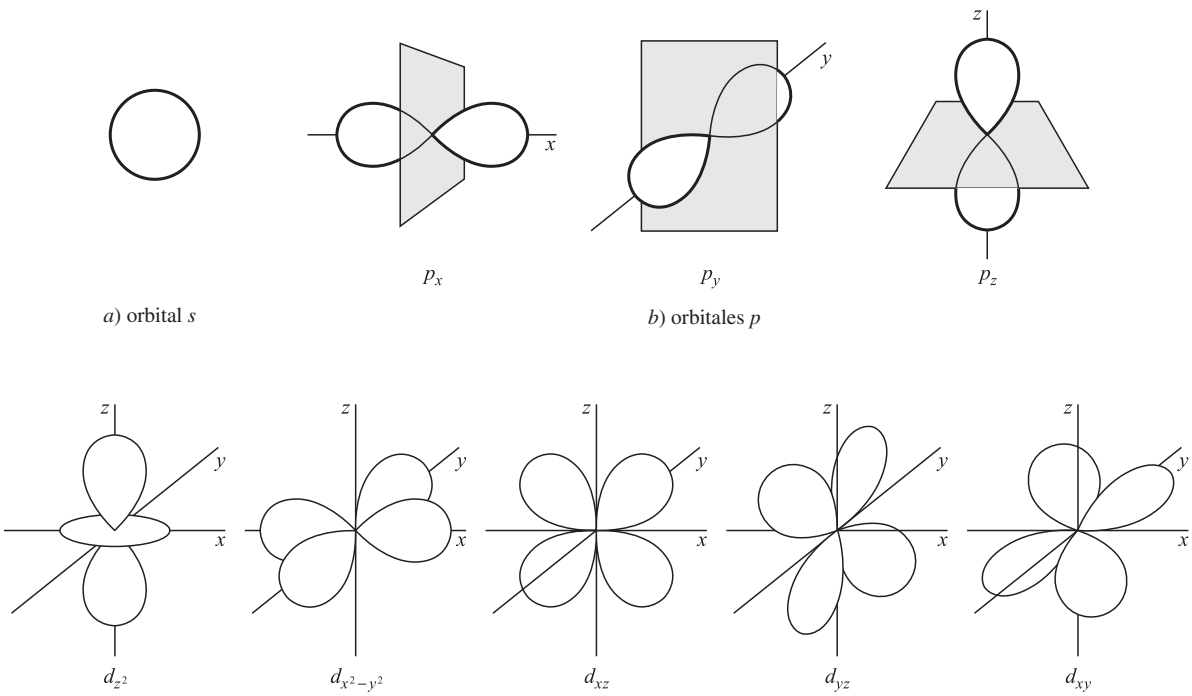


Figura 8-3 Dependencia angular de los orbitales.

planos nodales perpendiculares que pasan por el núcleo. El quinto orbital d, d_{z^2}, tiene máximos en las direcciones $+z$ y $-z$, y una concentración secundaria en el plano (x, y). Este orbital tiene dos superficies nodales cónicas que pasan por el núcleo, una que se proyecta arriba del plano (x, y) y una que se proyecta abajo de él. Separa los lóbulos $+z$ y $-z$ del anillo, en forma de dona, de probabilidad concentrada en ese plano.

www.FreeLibros.com

EL PRINCIPIO DE PAULI Y LA LEY PERIÓDICA

El *principio de exclusión de Pauli* establece que no puede haber dos electrones en un átomo que tengan el mismo conjunto de cuatro números cuánticos. Este principio indica los límites siguientes en la cantidad de electrones para las diversas designaciones de orbitales (n, l):

Orbital	Cantidad máxima de electrones $= 2(2l + 1)$
s	2
p	6
d	10
f	14

Ya que la ecuación de Schrödinger no se puede resolver exactamente para átomos polielectrónicos, lo que se acostumbra es aproximar la configuración electrónica asignando electrones a orbitales *hidrogenoides*. Esos orbitales tienen las mismas especificaciones que las de los orbitales del hidrógeno, así como las mismas características espaciales que se describieron en la sección anterior, "Orbitales".

PRINCIPIO DE AUFBAU

En el llenado de los orbitales se reconoce que los electrones ocupan primero los orbitales que tienen la menor energía. El principio de *construcción* (*aufbau*, en alemán) describe la forma en que los electrones entran en los orbitales. En el proceso se toman en cuenta tanto n como l; sin embargo, hay un *apantallamiento* que reduce el efecto de la carga nuclear, además de la reducción ocasionada por la distancia. En esencia, una nube electrónica interna apantalla la carga nuclear positiva, de modo que los electrones en los orbitales sucesivos resultan menos atraídos que lo calculado con la ley del inverso del cuadrado (la intensidad de los fenómenos electromagnéticos decrece en proporción inversa al cuadrado de la distancia). Debido a éstos y otros factores que influyen sobre el proceso, el orden de llenado de los orbitales se puede considerar como $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$, etc., lo cual es difícil de memorizar. La figura 8-4 muestra un diseño fácil de construir y recordar. Observe que los renglones son los orbitales que se deben llenar, y el orden de llenado está indicado con un conjunto de flechas diagonales. Las predicciones del principio de aufbau son para las configuraciones en el estado fundamental (energía mínima). Hay una excepción a este orden que se menciona en el problema 8.10.

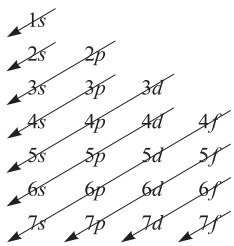


Figura 8-4

Nota: En este libro, todas las configuraciones electrónicas aparecerán en el estado fundamental, a menos que se indique lo contrario.

CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS

La posición de un elemento en la tabla periódica de los elementos (interior de la cubierta delantera) es una pista para conocer la configuración electrónica de la capa más externa. Sea n el número del periodo en el que se encuentra el elemento en la tabla y sea el superíndice de s, la cantidad de electrones en el orbital s. Las configuraciones electrónicas de los grupos IA y IIA (1 y 2) son ns^1 y ns^2. Los demás grupos A, IIIA a VIIIA (13 a 18), tienen las configuraciones, desde ns^2np^1 hasta ns^2np^6. Estos dos conjuntos de elementos son los elementos del grupo principal y se les llama con

www.FreeLibros.com

frecuencia elementos del *bloque s* y del *bloque p*. La excepción a este patrón es el helio ($1s^2$) que, aunque está en el grupo VIIIA, no tiene electrones suficientes para adquirir la configuración característica del grupo.

Los *metales de transición* de los periodos 4 y 5 tienen las configuraciones externas desde $ns^2(n-1)d^1$ hasta $ns^2(n-1)d^{10}$, aunque hay algunas anomalías, y el llenado de la capa *d* no es uniforme; consulte su libro de texto. Los metales de transición de los periodos 6 y 7 llenan los orbitales $(n-2)f$ antes de completarse el llenado de los orbitales $(n-1)d$. Hay muchas anomalías durante el llenado de la capa *f*. Los *lantánidos*, periodo 6, y los *actínidos*, periodo 7, se muestran por separado, abajo del cuerpo de la tabla, y se manejan con los lineamientos ya descritos.

Los electrones externos, llamados con frecuencia *electrones de valencia*, son los principales responsables de las propiedades químicas de los elementos. Los elementos de un grupo específico, entonces, muestran *números de oxidación* (*cargas* o *valencias*) característicos similares y presentan una tendencia en sus características. Aun cuando no se conocían las configuraciones electrónicas cuando se formularon las primeras tablas periódicas, se situaron los elementos por semejanzas en sus características.

Al considerar los orbitales llenos, es importante notar que los electrones se encuentran en pares, como se muestra a continuación. Sin embargo, los orbitales individuales se llenan con un electrón cada uno, hasta completarse. Los electrones en los orbitales se pueden representar con flechas hacia arriba y hacia abajo, que indican los signos contrarios de los espines de los electrones en un par. La figura 8-5 muestra la colocación de los electrones *p* en el orden representado por los superíndices, y el orbital lleno con electrones representados por las flechas que se usan normalmente; los orbitales *d* y *f* se manejan en forma parecida. Se ponen flechas hacia arriba en el orden de llenado ($1 \rightarrow 3$) y después hacia abajo ($4 \rightarrow 6$), para formar los pares.

Orden de llenado: $p_x^1 p_x^2 p_z^3$ después $p_x^4 p_y^5 p_z^6$ para llegar a $p_x^{1,4} p_x^{2,5} p_x^{3,6}$

Para los orbitales llenos: $p_x^{\uparrow\downarrow} p_y^{\uparrow\downarrow} p_z^{\uparrow\downarrow}$

Figura 8-5

Los electrones internos, que antes de los electrones de valencia, se ordenan igual que gas noble (grupo VIIIA) que se encuentra antes que el elemento a considerar. Si se tratara del titanio (Ti, $Z = 22$), la configuración electrónica se expresaría como $[Ar]3d^2 4s^2$. Observe que, aunque el principio de aufbau indica el llenado de 4*s* antes que el 3*d*, se acostumbra presentar la configuración electrónica en orden numérico con respecto a *n*, y no en el orden de llenado.

RADIOS ATÓMICOS

La nube electrónica en torno a un átomo no ayuda a precisar el concepto de tamaño atómico. Aun así, es útil referirse al tamaño atómico o al radio atómico. Desde el punto de vista operacional, se puede dividir la distancia entre los centros de dos átomos unidos químicamente, determinada experimentalmente, para obtener los dos radios atómicos. Si el enlace es covalente (vea el capítulo 9), el radio se llama *radio covalente*; si el enlace es iónico, el radio es un *radio iónico*. El radio, para el caso en que no haya enlace, también se puede definir en términos de la distancia de mínimo acercamiento sin unión, y se llama *radio de van der Waals*. Estos conceptos de tamaño se ilustran en la figura 8-6.

Se observan las siguientes generalizaciones en relación con el tamaño atómico:

1. Dentro de determinado grupo de la tabla periódica, el radio aumenta al incrementar el número atómico. Esto se relaciona con el mayor *n* de la capa externa.

2. Dentro de determinado periodo de la tabla periódica, los radios covalentes disminuyen, generalmente, al incrementar el número atómico. Esto se relaciona con que: *i*) el tamaño de un átomo depende de la distancia promedio de su o sus electrones externos, *ii*) no cambia *n* del o los electrones externos, dentro de determinado periodo, y *iii*) aumenta la carga nuclear al incrementar el número atómico.

3. Los radios iónicos de los *cationes* (iones positivos) son bastante pequeños en comparación con los radios covalentes de los átomos correspondientes, porque suelen haberse eliminado todos los electrones externos (*n* máximo). Los radios de los *aniones* (iones negativos) sólo son un poco mayores que los radios de van der Waals de los átomos

www.FreeLibros.com

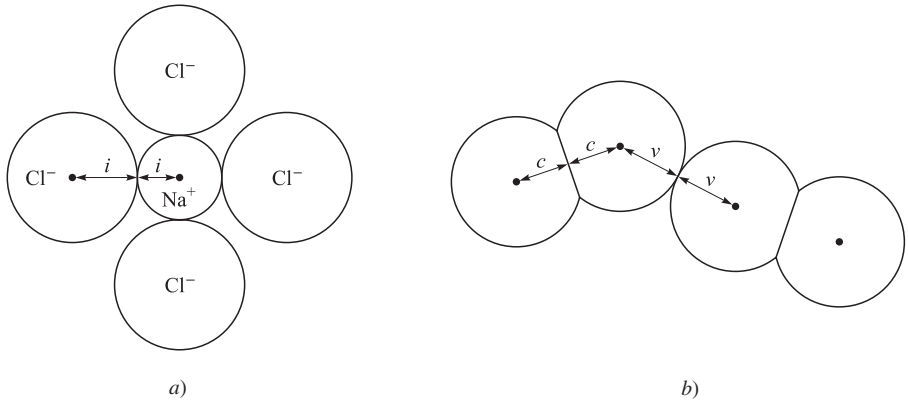


Figura 8-6 ***a*) Parte de un cristal de NaCl en el que se muestran los radios iónicos *i*). *b*) Dos moléculas de Cl_2 en contacto, en cloro líquido, donde se muestran los radios covalentes *c*) y los radios de van der Waals (*v*).**

correspondientes, porque el o los electrones adicionales tienen el mismo n. Sin embargo, los radios covalentes de esos átomos son apreciablemente menores, porque están unidos con sus vecinos compartiendo electrones.

4. Dentro de determinado grupo, los radios iónicos aumentan al incrementar el número atómico. Dentro de cierto periodo, los radios de los cationes disminuyen al aumentar el número atómico, de la misma manera que los radios de los aniones. Observe que, en determinado periodo, el radio del último catión y el primer anión no se apegan a la tendencia. La razón es que un ion es un catión por pérdida de electrones, pero un anión es el resultado de la ganancia de uno o varios electrones.

ENERGÍAS DE IONIZACIÓN

La fórmula de Bohr para los niveles energéticos del átomo de hidrógeno indica que los niveles energéticos más altos se acercan cada vez más entre sí y tienden a un límite de cero cuando $n \to \infty$. En este límite, el átomo se ha ionizado. La energía mínima necesaria para ionizar un átomo gaseoso aislado puede determinarse con métodos espectroscópicos, termoquímicos o eléctricos. Con el método eléctrico se mide el potencial de aceleración que imparte a un *electrón proyectil* (no a un electrón dentro del átomo) una cantidad de energía cinética, apenas suficiente para separar al electrón enlazado de su átomo. Eso quiere decir que, en términos eléctricos, se puede medir la energía de ionización en forma directa. El *electronvolt, ev*, es la energía impartida a un electrón acelerado por una diferencia de potencial de 1 V. (*Nota*: 1 V = 1 J/C.) El valor de un electronvolt se expresa de la manera siguiente:

$$1\text{ eV} = (\text{carga del } e^-) \times (\text{diferencia de potencial}) = (1.6022 \times 10^{-19}\text{ C}) \times (1\text{ J/C}) = 1.6022 \times 10^{-19}\text{ J}$$

Se han medido las energías de ionización, EI, de todos los átomos. Todas son positivas y corresponden a un proceso endotérmico. Se han observado algunas tendencias interesantes.

1. Dentro de determinado grupo de la tabla periódica, la primera energía de ionización disminuye al aumentar el número atómico. Esto se relaciona con el aumento del radio atómico y la disminución de la atracción del núcleo atómico por un electrón externo, como consecuencia de la distancia creciente. Se debe mencionar que para los metales de transición no se observa uniformidad en esta tendencia.
2. Dentro de determinado periodo, la tendencia es un aumento de energía de ionización al incrementar el número atómico. Sin embargo, los átomos que inician un nuevo subnivel, o la segunda mitad de un subnivel, probablemente tendrán menor energía de ionización que el átomo anterior.
3. La energía de ionización de cada etapa sucesiva de ionización es mayor que la del estado anterior. Por ejemplo, la segunda energía de ionización del magnesio es bastante mayor que la primera (más o menos el doble) porque el

www.FreeLibros.com

Mg^{2+} tiene el doble de atracción estática por el electrón eliminado que el Mg^{1+}. Sin embargo, la segunda energía de ionización del sodio es muchas veces mayor que la primera, porque el segundo electrón debe salir del nivel $n = 2$, y no del nivel $n = 3$ (más alejada del núcleo).

AFINIDAD ELECTRÓNICA

Algunos átomos libres pueden capturar un electrón adicional y formar un anión estable, en estado gaseoso, en especial los elementos que tienen el subnivel *p* casi completo (sobre todo de los grupos VIA y VIIA). Por ejemplo:

$$Cl(g) + e^{-}(g) \rightarrow Cl^{-}(g) \qquad \Delta H = -349\ \text{kJ/mol (exotérmico)}$$

Para la mayoría de los elementos, el primer electrón que ganan es un proceso *exotérmico* (se desprende energía). La afinidad electrónica (AE) del cloro es −349 kJ por mol de electrones ganados. Cuanto mayor sea la afinidad electrónica (la del cloro es alta), es más probable que el elemento forme un anión. Las afinidades electrónicas de los elementos tienen cierta tendencia a aumentar en un periodo, al incrementar el número atómico.

PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Las propiedades magnéticas de la materia dependen de las propiedades de los átomos individuales. Como se ha visto, el espín del electrón tiene un momento magnético asociado con él. Dos electrones que ocupan el mismo orbital (mismos n, l y m_l) anulan sus momentos magnéticos, porque los dos valores de m_s tienen igual magnitud y el momento angular de espín es opuesto (iguales momentos magnéticos, pero opuestos). Eso quiere decir que los átomos, iones o compuestos, en los que al menos un orbital está ocupado con un solo electrón, tienen un momento magnético neto. Esas sustancias se llaman *paramagnéticas* y son atraídas por un campo magnético. La magnitud del momento magnético (y la cantidad de espines electrónicos desapareados) se puede determinar en forma experimental midiendo la fuerza de atracción de la sustancia hacia un campo magnético externo. Las sustancias que no tienen espines electrónicos desapareados son repelidas por un campo magnético, y se llaman *diamagnéticas*. La repulsión de las sustancias diamagnéticas es de magnitud mucho menor que la atracción de las sustancias paramagnéticas.

Las mediciones magnéticas son un método experimental importante para determinar la asignación de electrones a los orbitales de los átomos, iones y compuestos. Se han desarrollado varias reglas para asignar electrones dentro de un subnivel.

1. Los electrones en un subnivel, para los que $l > 0$, tienden a evitar aparearse dentro del mismo orbital. Ésta es la llamada regla de Hund, que refleja la repulsión electrostática relativamente grande entre dos electrones del mismo orbital, en comparación con la ocupación de dos orbitales que tengan valores diferentes de m_l.
2. Los electrones en orbitales ocupados con un electrón tienen sus espines en la misma dirección, para maximizar el momento magnético neto.
3. El análisis de la configuración electrónica permite decir si un átomo (o ion) es paramagnético. Observe que la predicción sólo se aplica al átomo individual libre. Toda conclusión basada en esta predicción es arriesgada si se aplica a conjuntos de átomos (o de iones). Por ejemplo, el átomo de aluminio tiene un electrón desapareado, pero un trozo de aluminio es diamagnético.

PROBLEMAS RESUELTOS

RELACIONES DE ENERGÍA

8.1. Determine las frecuencias de la radiación electromagnética con las siguientes longitudes de onda: *a*) 0.10 nm; *b*) 5 000 Å; *c*) 4.4 μm; *d*) 89 m; *e*) 562 nm.

www.FreeLibros.com

La ecuación fundamental es:

$$\nu = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{\lambda}$$

a)
$$\nu = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{0.10 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.0 \times 10^{18} \text{s}^{-1} = 3.0 \times 10^{18} \text{ Hz}$$

b)
$$\nu = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{(5\,000 \text{ Å})(10^{-10} \text{ m/Å})} = 5.996 \times 10^{14} \text{ Hz} = 599.6 \text{ THz}$$

c)
$$\nu = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{4.4 \times 10^{-6} \text{ m}} = 6.8 \times 10^{13} \text{ Hz} = 68 \text{ THz}$$

d)
$$\nu = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{89 \text{ m}} = 3.4 \times 10^6 \text{ Hz} = 3.4 \text{ MHz}$$

e)
$$\nu = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{562 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5.33 \times 10^{14} \text{ Hz} = 533 \text{ THz}$$

8.2. *a*) ¿Qué cambio de energía molar (J/mol) correspondería a una transición electrónica que produce una radiación de 1 Hz? *b*) Para un cierto fotón, ¿cuál es la relación numérica entre su longitud de onda, en nanómetros, y su energía, en electronvolts?

a) Si cada uno de los átomos de N_A libera un fotón de 1 Hz,

$$\Delta E = N_A(h\nu) = (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})(1 \text{ s}^{-1}) = 3.990 \times 10^{-10} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Como ΔE y ν son proporcionales, se puede considerar que la relación

$$\frac{3.990 \times 10^{-10} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ Hz}}$$

es un "factor de conversión" de Hz a J · mol^{-1}, siempre y cuando se comprenda lo que significa esa "conversión". Entonces, para la radiación de 1 MHz (10^6 Hz),

$$\Delta E = (10^6 \text{ Hz})(3.990 \times 10^{-10} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1}) = 3.990 \times 10^{-4} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

b) Primero se calcula la frecuencia equivalente a 1 eV con la ecuación de Planck y después se encuentra la longitud de onda a partir de la frecuencia.

$$\nu = \frac{\varepsilon}{h} = \frac{1.6022 \times 10^{-19} \text{ J}}{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}} = 2.4180 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{2.4180 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}} = (1.2398 \times 10^{-6} \text{ m})(10^9 \text{ nm/m}) = 1\,239.8 \text{ nm}$$

Debido a la proporcionalidad inversa entre longitud de onda y energía, la relación se puede escribir así:

$$\lambda\varepsilon = hc = 1\,239.8 \text{ nm} \cdot \text{eV}$$

8.3. En el efecto fotoeléctrico, la absorción de un cuanto de luz causa la expulsión de un electrón. La energía cinética del electrón expulsado es igual a la energía del fotón absorbido menos la energía del fotón de longitud de onda máxima que causa el efecto. Calcule la energía cinética de un fotoelectrón, en eV, producida en el cesio, con luz de 400 nm. La longitud de onda crítica (máxima) del efecto fotoeléctrico en el cesio es 660 nm.

www.FreeLibros.com

Se usará el resultado del problema 8.2*b*):

$$\text{Energía cinética del electrón} = h\nu - h\nu_{\text{crit}} = \frac{hc}{\lambda} - \frac{hc}{\lambda_{\text{crít}}}$$
$$= \frac{1\,240\,\text{nm}\cdot\text{eV}}{400\,\text{nm}} - \frac{1\,240\,\text{nm}\cdot\text{eV}}{660\,\text{nm}} = 1.22\,\text{e}$$

8.4. Se ha encontrado que las moléculas de yodo gaseoso se disocian y forman átomos separados al absorber luz con longitudes de onda menores que 499.5 nm. Si cada molécula de I_2 absorbe un cuanto, ¿cuál es el consumo mínimo, en kJ/mol, necesario para disociar I_2 mediante este proceso fotoquímico?

$$E_{\text{por mol}} = N_A(h\nu) = \frac{N_A hc}{\lambda} = \frac{(6.022\times10^{23}\,\text{mol}^{-1})(6.626\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})(2.998\times10^{8}\,\text{m}\cdot\text{s}^{-1})}{499.5\times10^{-9}\,\text{m}}$$
$$= 239.5\,\text{kJ/mol}$$

8.5. Un haz de electrones se acelera con 4.64 V y entra a un tubo que contiene vapor de mercurio; el vapor lo absorbe parcialmente. Como resultado de la absorción se produjeron cambios electrónicos dentro de un átomo de mercurio y se emitió luz. Si la energía total de un solo electrón incidente se convirtió en luz, ¿cuál es el número de onda de la luz emitida?

Se usará el resultado del problema 8.2*b*):

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{h\nu}{hc} \qquad \text{y} \qquad \tilde{\nu} = \frac{4.64\,\text{eV}}{1\,240\,\text{nm}\cdot\text{eV}} = 0.00374\,\text{nm}^{-1} = 37\,400\,\text{cm}^{-1}$$

8.6. Se hizo un experimento de difracción de electrones con un haz de electrones acelerados con una diferencia de potencial de 10 keV. ¿Cuál fue la longitud de onda del haz de electrones en nm?

Se puede usar la ecuación de Louis de Broglie: se considera la masa de un electrón como 0.922×10^{-30} kg. La velocidad del electrón se calcula igualando su energía cinética, $\frac{1}{2}mv^2$, con la pérdida de 10 keV de energía potencial del electrón.

$$\tfrac{1}{2}mv^2 = (10^4\,\text{eV})(1.602\times10^{-19}\,\text{J/eV})$$
$$= 1.602\times10^{-15}\,\text{J} = 1.602\times10^{-15}\,\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$$

y
$$v = \left(\frac{2\times1.602\times10^{-15}\,\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}}{0.911\times10^{-30}\,\text{kg}}\right)^{1/2} = (35.17\times10^{14})^{1/2}\,\text{m/s} = 5.93\times10^{7}\,\text{m/s}$$

Ahora, con la ecuación de Louis de Broglie se obtiene:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63\times10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s}}{(0.911\times10^{-30}\,\text{kg})(5.93\times10^{7}\,\text{m/s})}$$
$$\lambda = \frac{1.23\times10^{-11}\,\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}} = (1.23\times10^{-11}\,\text{m})(10^9\,\text{nm/m}) = 0.0123\,\text{nm}$$

Los resultados calculados tienen cierto error por la ley de la relatividad, la cual adquiere cada vez mayor importancia a medida que la velocidad se acerca a la de la luz. Por ejemplo, para una diferencia de potencial de 300 kV, la velocidad calculada, como se muestra, sería mayor que *c*, resultado inválido ya que ninguna partícula puede tener una velocidad mayor que la de la luz.

PROPIEDADES ATÓMICAS Y LA LEY PERIÓDICA

8.7. La constante de Rydberg para el deuterio (^{2}H o ^{2}D) es 109 707 cm^{-1}. Calcule *a*) la longitud de onda mínima en el espectro de absorción del deuterio, *b*) la energía de ionización del deuterio y *c*) los radios de las tres primeras capas (órbitas) de Bohr.

www.FreeLibros.com

a) La transición con mínima longitud de onda correspondería a la máxima frecuencia y a la máxima energía. Esa transición sería desde el estado de energía mínima (el *estado fundamental*), para el cual $n = 1$, al estado de máxima energía, para el cual $n = \infty$.

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) = R = 109\,707\ \text{cm}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{109\,707\ \text{cm}^{-1}} = (0.91152 \times 10^{-5}\ \text{cm})(10^7\ \text{nm/cm}) = 91.152\ \text{nm}$$

b) La transición calculada en *a*) es, en realidad, la ionización del átomo en su estado fundamental. A partir del resultado del problema 8.2*b*),

$$\text{EI} = \frac{1\,239.8\ \text{nm} \cdot \text{eV}}{91.152\ \text{nm}} = 13.601\ \text{eV}$$

Este valor es ligeramente mayor que el correspondiente a ^{1}H.

c) De la ecuación, con $Z = 1$,

$$r = n^2 a_0 = n^2(5.29 \times 10^{-11}\ \text{m})$$

Los radios son 1, 4 y 9 veces a_0, es decir, 0.529 Å, 2.116 Å y 4.76 Å. La corrección por masa reducida, que implica un ajuste de 3 partes en 10^4, no es importante, y a_0 para la primera capa de Bohr en el ^{1}H es una buena sustitución.

8.8. *a*) Sin tener en cuenta los efectos de masa reducida, ¿qué transición óptica en el espectro de He^+ tendría la misma longitud de onda que la primera transición de Lyman en el hidrógeno ($n = 2$ a $n = 1$)? *b*) ¿Cuál es la segunda energía de ionización del He? *c*) ¿Cuál es el radio de la primera órbita de Bohr en el He^+?

a) El He^+ sólo tiene un electrón. Se considera como especie hidrogenoide con $Z = 2$ y se pueden aplicar las ecuaciones de Bohr. Con la ecuación

$$\tilde{\nu} = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

la primera transición de Lyman para el hidrógeno sería

$$\tilde{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right)$$

La hipótesis acerca de los efectos de masa reducida equivale a considerar que R para el He^+ es igual que para ^{1}H. El término Z^2 puede compensarse exactamente aumentando n_1 y n_2 por un factor de 2 cada uno.

$$\bar{\nu} = R(2^2)\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}\right)$$

Entonces, la transición en cuestión es de $n = 4$ a $n = 2$.

b) La segunda energía de ionización para el He es la misma que la primera energía de ionización para el He^+ y se pueden aplicar las ecuaciones de Bohr al estado fundamental del He^+, para el cual $Z = 2$ y $n = 1$.

$$\tilde{\nu} = RZ^2\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) = R(2)^2\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2}\right) = 4R$$

El resultado es 4 veces mayor que para el deuterio, en el problema 9.7. Como $\tilde{\nu}$ es proporcional a la energía, también la energía de ionización será 4 veces la del deuterio.

$$\text{EI}(\text{He}^+) = 4 \times \text{EI}(^2\text{H}) = 4 \times 13.6\,\text{eV} = 54.4\,\text{eV}$$

c)
$$r = \frac{n^2 a_0}{Z} = \frac{0.529\text{Å}}{2} = 0.264\ \text{Å}$$

www.FreeLibros.com

8.9. *a*) Escriba las configuraciones electrónicas del estado fundamental de N, Ar, Fe, Fe^{2+} y Pr^{3+}. *b*) ¿Cuántos electrones desapareados habría en cada una de estas partículas aisladas?

a) El número atómico del N es 7. El primer nivel (órbita) contendrá su máximo de 2 electrones, y los siguientes 5 electrones estarán en el segundo nivel; 2 llenarán el subnivel (orbital) *s*, de menor energía, y los 3 electrones restantes llenarán el subnivel *p*. Una notación común sería

$$1s^2 2s^2 2p^3 \qquad \text{o bien} \qquad [\text{He}]2s^2 2p^3$$

La segunda notación muestra sólo los electrones externos respecto al gas noble (grupo VIIIA o 18) anterior al elemento en cuestión e indica a ese gas noble entre corchetes.

El número atómico de Ar es 18, que resulta en el llenado de los niveles 1 a 3 (*K*, *L* y *M*).

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

El número atómico de Fe es 26. Después de la configuración electrónica del argón, el orden de llenado es 4*s*, después 3*d*, hasta asignar 26 electrones (8 después del argón).

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2 \qquad \text{o bien} \qquad [\text{Ar}]3d^6 4s^2$$

El ion hierro(II), Fe^{2+}, contiene dos electrones menos que el átomo de hierro. Aunque los electrones 4*s* tienen menor energía que los 3*d* para los números atómicos 19 y 20 (K y Ca), este orden se invierte cuando las cargas nucleares son mayores. En general, los electrones que se pierden con más facilidad en un átomo son los que tienen el mayor número cuántico principal.

$$[\text{Ar}]3d^6$$

El Pr^{3+} tiene 56 electrones, 3 menos que el átomo de Pr (número atómico 59). El orden de llenado de los elementos en el periodo después del Xe es $6s^2$, después un electrón 5*d*, después todo el subnivel 4*f*, luego el resto del subnivel 5*d*, seguido por el subnivel 6*p*. Hay sustituciones frecuentes de la primera asignación 5*d* por un 4*f* adicional, o una de 6*s* por un 5*d* adicional, pero estas irregularidades no tienen consecuencia al asignar electrones en el Pr^{3+}. Los 3 electrones eliminados a partir del átomo neutro para formar el ion se apegan a la regla general de eliminar primero de la capa externa (*n* mayor) y después de la penúltima capa (*n* anterior); en este caso, primero se eliminan los electrones 6*s* y no quedarían electrones 5*d*, aun cuando hubiera uno en el átomo neutro.

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 \qquad \text{o bien} \qquad [\text{Xe}]4f^2$$

b) Los subniveles completos no tienen electrones desapareados; sólo es necesario examinar los electrones que hay después de un núcleo de gas noble.

Para el N, el subnivel 2*p* es el único incompleto. De acuerdo con la regla de Hund, los tres electrones en este subnivel ocuparán, cada uno, uno de los tres subniveles disponibles. Habrá tres electrones desapareados.

El argón no tiene subniveles incompletos, por lo que no tiene electrones desapareados.

El Fe tiene seis electrones 3*d* en el único subnivel parcialmente vacío. El desapareamiento máximo se presenta en la doble ocupación de uno de los subniveles *d* disponibles y una sola ocupación de los cuatro restantes. Habrá 4 electrones desapareados.

El Fe^{2+} también tiene 4 electrones desapareados, por la misma razón que el Fe.

El Pr^{3+} tiene 2 electrones desapareados, que están en dos de los siete subniveles 4*f*.

8.10. La configuración electrónica del níquel es $[\text{Ar}]3d^8 4s^2$. ¿Cómo se puede explicar que la configuración del Cu, que es el siguiente elemento, sea $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$?

En el procedimiento hipotético para construir el complemento electrónico para el Cu, agregando un electrón a la configuración del elemento anterior, Ni, era de esperarse que sólo se agregara un noveno electrón 3*d*. Para el número atómico 19, el subnivel 3*d* tiene mayor energía que el 4*s*; entonces, el potasio tiene un solo electrón 4*s* y no tiene electrones 3*d*. Después de comenzar a llenarse el subnivel 3*d* con el Sc, de número atómico 21 (4*s* está lleno), la adición de cada electrón 3*d* sucesivo se acompaña de una disminución de energía promedio del nivel 3*d*. Esto se debe a que cada elemento sucesivo tiene mayor carga nuclear, que sólo es parcialmente apantallada por un solo electrón 3*d*, por el electrón adicional en el mismo subnivel. La energía del subnivel 3*d* disminuye en forma gradual a medida que se llena, y es menor que el valor que tiene el subnivel 4*s* cuando al final de las series de transición.

Otro factor es que la configuración $3d^{10} 4s^1$ tiene una distribución de la densidad electrónica con simetría esférica, que es una disposición estabilizadora característica de todos los subniveles medio llenos. Por otra parte, la configuración $3d^9 4s^2$ tiene un "agujero" (un electrón faltante) en el subnivel 3*d* y se destruye la simetría y la estabilización adicional.

www.FreeLibros.com

8.11. Las energías de ionización de Li y K son 5.4 eV y 4.3 eV. ¿Qué se puede decir acerca de la EI del Na?

La primera EI del Na debe ser intermedia entre la del Li y la del K; se puede determinar con un promedio simple de los dos valores. Ese promedio es 4.9 eV, razonablemente cercano al valor de 5.1 eV observado.

8.12. Los valores de la primera energía de ionización de Li, Be y C son 5.4 eV, 9.3 eV y 11.3 eV. ¿Cuáles podrían ser los valores de la primera energía de ionización del B y el N?

Hay una tendencia general creciente de la EI al aumentar el número atómico dentro de determinado periodo. Esto es aplicable para los valores de este problema, pero hay un mayor incremento entre Li y Be que entre Be y C. El llenado del subnivel 2*s* le confiere mayor estabilidad al Be que lo que podría esperarse con una progresión uniforme a lo largo de la tabla periódica. El siguiente elemento, B, tendría una EI que representaría un equilibrio de dos factores opuestos: un incremento para el Be, por el aumento de Z (incrementa la carga nuclear) y una disminución porque se comienza a llenar un nuevo subnivel en el caso de B (entre Be y C). Se podría decir que la EI del B debería se menor que la del Be, y ése es el caso. La EI observada del B es 8.3 eV.

El aumento al pasar de $Z = 5$ a $Z = 6$ es 3.0 eV. Cabría esperar que el aumento para N ($Z = 7$) fuera similar y el valor de EI del N fuera 14.3 eV, aproximadamente. Debido a la estabilidad adicional del subnivel *p* medio lleno, la EI es todavía mayor. Se observa un valor de 14.5 eV.

8.13. En el compuesto iónico KF, se observa que los iones K^+ y F^- tienen radios prácticamente idénticos, aproximadamente iguales a 0.134 nm. ¿Qué se puede decir acerca de los radios covalentes relativos del K y el F?

El radio covalente del K debe ser mucho mayor que 0.134 nm y el del F debe ser mucho menor, porque los radios de los cationes son menores que sus átomos originales, mientras que los radios de los aniones son mayores que los originales. Los radios covalentes observados del K y del F son 0.20 nm y 0.06 nm, respectivamente.

8.14. El radio covalente del P es 0.11 nm. ¿Cuál podría ser el radio covalente del Cl?

El P y el Cl están en el mismo periodo; el Cl debe tener menor radio para apegarse a la tendencia normal al avanzar a lo largo del periodo. El valor experimental es 0.10 nm.

8.15. La primera energía de ionización para el Li es 5.4 eV y la afinidad electrónica del Cl es 3.61 eV. Calcule ΔH (kJ/mol) para la reacción efectuada a presiones tan bajas que los iones resultantes no se combinen entre sí.

$$\mathrm{Li}(g) + \mathrm{Cl}(g) \rightarrow \mathrm{Li}^+(g) + \mathrm{Cl}^-(g)$$

La reacción total se puede expresar como dos reacciones parciales:

$$\begin{array}{lll} (1) & \mathrm{Li}(g) \rightarrow \mathrm{Li}^+(g) + e^-(g) & \Delta E = N_A(\mathrm{EI}) \\ (2) & \mathrm{Cl}(g) + e^-(g) \rightarrow \mathrm{Cl}^-(g) & \Delta E = N_A(-\mathrm{AE}) \end{array}$$

donde e^- representa un electrón. Aunque ΔH para cada una de las reacciones parciales anteriores es ligeramente diferente a ΔE (por el término $p\Delta V$), el valor de ΔH de la reacción total es la suma de los dos valores de ΔE (el cambio total de volumen es cero). Como los valores de energía de ionización y de afinidad electrónica se dan por átomo, se requiere un factor de 6.02×10^{23} átomos/mol para obtener ΔH en la base convencional por mol.

$$\begin{aligned} \Delta H(\text{reacción total}) &= \Delta E_{(1)} + \Delta E_{(2)} = N_A(\mathrm{EI} - \mathrm{AE}) \\ &= (6.02 \times 10^{23})(1.8\,\mathrm{eV})(1.60 \times 10^{-19}\,\mathrm{J/eV}) = 170\,\mathrm{kJ} \end{aligned}$$

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

RELACIONES DE ENERGÍA

8.16. ¿Cuál es la longitud de onda, en metros, de la radiación de: *a*) una estación de TV de corto alcance, que transmite con una frecuencia de 55 MHz, *b*) una estación de radio de AM a 610 kHz, y *c*) un horno de microondas que funciona a 14.6 GHz?

Resp. *a*) 5.5 m; *b*) 492 m; *c*) 0.0205 m

www.FreeLibros.com

8.17. La longitud de onda crítica para producir el efecto fotoeléctrico en el tungsteno es 260 nm. *a*) ¿Cuál es la energía de un cuanto con esa longitud de onda, en joules y en electronvolts? *b*) ¿Qué longitud de onda sería necesaria para producir fotoelectrones con tungsteno, que tengan el doble de la energía cinética que los que se producen a 220 nm?

Resp. *a*) 7.65×10^{-19} J = 4.77 eV; *b*) 191 nm

8.18. En una medición de la eficiencia cuántica de la fotosíntesis en las plantas verdes, se encontró que se necesitaron 8 cuantos de luz roja de 685 nm para producir una molécula de O_2. La energía promedio almacenada en el proceso fotosintético es 469 kJ por mol de O_2 producido. ¿Cuál es la eficiencia de conversión de energía?

Resp. 33.5%

8.19. El O_2 sufre disociación fotoquímica y forma un átomo normal de oxígeno y un átomo de oxígeno con 1.967 eV más de energía que el normal. Se sabe que la disociación de O_2 en dos átomos normales de oxígeno requiere 498 kJ/mol de O_2. ¿Cuál es la longitud de onda máxima eficaz para la disociación fotoquímica del O_2?

Resp. 174 nm

8.20. La acriflavina es un colorante que cuando se disuelve en agua tiene su absorción máxima de luz a 453 nm y su emisión máxima de fluorescencia a 508 nm. La cantidad de cuantos de fluorescencia es en promedio 53% de la cantidad de cuantos absorbidos. Con las longitudes de onda de absorción y emisión máxima, ¿qué porcentaje de la energía absorbida es emitida como fluorescencia?

Resp. 47%

8.21. La prominente línea amarilla en el espectro de una lámpara de vapor de sodio tiene 590 nm de longitud de onda. ¿Cuál es el mínimo potencial de aceleración que excitará esta línea en un tubo de electrones que contiene vapor de Na?

Resp. 2.10 V

8.22. Demuestre, sustituyendo en la fórmula del texto (en "Interacción de la luz con la materia"), que a_0, el radio de la primera órbita de Bohr en el hidrógeno, es 5.29×10^{-11} m.

8.23. Una muestra de un compuesto desconocido se expone a luz de 1 080 Å de longitud de onda. Se encuentra que se emite nitrógeno durante la irradiación, lo que es un indicio de que puede haber enlaces N≡N en la muestra. Calcule la cantidad de energía (la *energía de enlace*) necesaria para romper un mol de esos enlaces.

Resp. 1.1×10^3 kJ/mol

8.24. ¿Qué potencial de aceleración se necesita para producir un haz de electrones con una longitud de onda eficaz de 0.0256 nm?

Resp. 2.30 kV

8.25. ¿Cuál es la longitud de onda de un haz de neutrones (1.67×10^{-24} g) cuya velocidad es 2.50×10^5 cm/s?

Resp. 1.59×10^{-10} m o bien 1.59 Å

8.26. En estudios de resonancia de espín electrónico, las diferencias de energía entre los estados de espín son muy pequeñas, del orden de 1×10^{-4} eV, si se comparan con unos 3 eV de la espectroscopia visible. ¿Qué longitud de onda de radiación se requiere para la resonancia de espín electrónico y a qué tipos se parece en el problema 8.16?

Resp. 0.012 m, región de microondas

8.27. ¿Qué potencial de aceleración debe impartirse a un haz de protones para proporcionarles una longitud de onda eficaz de 0.0050 nm?

Resp. 33 V

PROPIEDADES ATÓMICAS Y LA LEY PERIÓDICA

8.28. Todos los átomos con valores de Z impar deben tener al menos un electrón desapareado. ¿Un átomo con Z par puede tener electrones desapareados? En caso afirmativo, presente ejemplos de los tres primeros periodos.

Resp. Sí; C, O, Si y S

8.29. ¿Qué átomos del primer periodo de transición ($Z = 21$ a 30) son diamagnéticos? Indique sus configuraciones.

Resp. Sólo el Zn; $[Ar]3d^{10}4s^2$

www.FreeLibros.com

8.30. La configuración del Cr difiere de la que se obtiene con el procedimiento de aufbau. Deduzca la configuración real y explique la anomalía.

Resp. Cr; $[Ar]3d^5 4s^1$. Con el procedimiento de aufbau se obtendría $3d^4 4s^2$, por lo que un electrón *s* se desplaza a *d* para ganar la estabilidad del subnivel medio lleno. Observe que la configuración real tiene una simetría esférica completa.

8.31. Las configuraciones de los iones negativos se apegan a la regla de aufbau. Escriba las configuraciones electrónicas de H^-, N^{3-}, F^- y S^{2-}.

Resp. H^- es $1s^2$, o bien [He]; N^{3-} es [Ne]; F^- es [Ne]; S^{2-} es [Ar]

8.32. La constante de Rydberg para el Li^{2+} es 109 729 cm^{-1}. *a*) ¿Cuál es el límite alto de la longitud de onda en el espectro de absorción del Li^{2+} a temperaturas comunes (todos los iones en estado fundamental)? *b*) ¿Cuál sería la longitud de onda mínima en el espectro de líneas de emisión del Li^{2+} en la región visible (400 nm a 750 nm)? *c*) ¿Cuál sería el radio del subnivel del estado fundamental del Li^{2+}? *d*) ¿Qué energía de ionización tiene el Li^{2+}?

Resp. *a*) 13.5 nm; *b*) 415.4 nm ($n = 8 \rightarrow n = 5$); *c*) 0.176 Å; *d*) 122.4 eV

8.33. El magnesio y el aluminio forman una aleación que tiene aplicaciones en las industrias automotriz, aeroespacial y otras donde se requiere un material resistente y ligero. *a*) ¿Cuál es la configuración electrónica completa de cada metal? *b*) El manganeso, el níquel y el titanio también se usan en las mismas industrias. Indique las configuraciones electrónicas de esos metales. *c*) Muestre la configuración electrónica completa del talio, un metal muy tóxico que debe manejarse con cuidado.

Resp. *a*) Mg $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$, y Al $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
b) Mn $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$;
Ni $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$
Ti $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$
c) Tl $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$

8.34. La primera energía de ionización del Li se determinó experimentalmente y resultó ser 5.363 eV. Si se supone que el electrón del segundo nivel ($n = 2$) se mueve en un campo central de carga nuclear efectiva, Z_{efect}, que consiste en el núcleo y los demás electrones, ¿por cuántas unidades de carga los otros electrones apantallan al núcleo? Suponga que la energía de ionización se puede calcular con la teoría de Bohr.

Resp. $Z_{efect} = 1.26$; como la carga nuclear es 3+, el apantallamiento efectivo por los dos electrones 1*s* es 1.74 unidades de carga.

8.35. ¿Cuáles son las configuraciones electrónicas de Ni^{2+}, Re^{3+} y Ho^{3+}? ¿Cuántos espines electrónicos desapareados hay en cada uno de esos iones?

Resp. Ni^{2+} es $[Ar]3d^8$ con dos espines desapareados; Re^{3+} es $[Xe]4f^{14}5d^4$, con 4 espines desapareados; Ho^{3+} es $[Xe]4f^{10}$, con 4 espines desapareados.

8.36. ¿Qué nivel (letra y valor de *n*) sería el primero en tener un subnivel *g*? Observe que dos terceras partes de los elementos tienen electrones en esa u otros niveles superiores. Entonces, ¿por qué no hay electrones *g*?

Resp. O, $n = 5$. De acuerdo con su mayor valor de $l = 4$, los subniveles *g* tienen demasiada energía para recibir electrones, de acuerdo con el principio de aufbau, para el estado fundamental de los elementos conocidos.

8.37. Indique el número atómico del gas noble después del Rn, si ese elemento tuviera la estabilidad suficiente para poder prepararse u observarse. Suponga que los subniveles *g* no están ocupados en los elementos anteriores.

Resp. 118

8.38. Todos los lantánidos forman compuestos estables que contienen el catión 3+. De las pocas formas adicionales que se conocen, el Ce forma la serie más estable de compuestos iónicos con 4+, y el Eu la serie más estable con 2+. Explique estas formas iónicas excepcionales en función de sus configuraciones electrónicas.

Resp. El Ce^{4+} tiene la configuración electrónica estable del gas noble Xe. El Eu^{2+}, con 61 electrones, podría tener la configuración $[Xe]4f^7$, con la estabilidad adicional de un subnivel 4*f* medio lleno.

8.39. Para la reacción en estado gaseoso $K + F \rightarrow K^+ + F^-$, se calculó que ΔH es 91 kJ en condiciones de separación electrostática en la que los cationes y aniones no puedan combinarse. La energía de ionización del K es 4.34 eV. ¿Cuál es la afinidad electrónica del F?

Resp. 3.40 eV

www.FreeLibros.com

8.40. Los radios iónicos del S^{2-} y del Te^{2-} son 1.84 Å y 2.21 Å. ¿Cuál cree usted que sea el radio iónico del Se^{2-} y del P^{3-}?

Resp. Como el Se está entre el S y el Te, cabe esperar que lo correcto sea un valor intermedio; el valor observado es 1.98 Å. Como P está inmediatamente a la izquierda de S, es de esperar un valor un poco mayor; el valor observado es 2.12 Å.

8.41. Los radios de van der Waals para el S y el Cl son 1.85 Å y 1.80 Å, respectivamente. ¿Qué valor cree que tenga el radio de van der Waals del Ar?

Resp. Al ir hacia la derecha por el mismo periodo, la tendencia es hacia un tamaño más pequeño. El valor observado es 1.54 Å.

8.42. La primera energía de ionización del C es 11.2 eV. ¿La primera energía de ionización del Si será mayor o menor que esa cantidad?

Resp. Menor, porque el Si es más grande; el valor observado es 8.1 eV.

8.43. La primera energía de ionización del Al, Si y S son 6.0 eV, 8.1 eV y 10.3 eV. ¿Cuál sería su predicción para la primera energía de ionización del P?

Resp. Un valor aproximado de 9.2 eV para P estaría a la mitad entre los valores del Si y del S, pero debido a la estabilidad del subnivel medio lleno, se necesitaría una energía mayor para eliminar un electrón del P; quizá sería mayor que para el S. El valor observado es 10.9 eV.

8.44. Varios investigadores han tratado de sintetizar elementos superpesados, bombardeando átomos de la serie de los actínidos con iones pesados. Al esperar la confirmación y aceptación de los resultados, algunos investigadores a principios de la década de 1970 llamaron a los elementos 104 y 105 *eka*-hafnio y *eka*-tantalio. ¿Por qué eligieron esos nombres?

Resp. Mendeleev había usado el prefijo *eka-* ("primero" en sánscrito) para nombrar elementos cuya existencia predijo, y aplicó el prefijo al nombre de un elemento conocido del mismo grupo periódico que el elemento esperado. Después se descubrieron los elementos que él llamó *eka*-boro, *eka*-aluminio y *eka*-silicio y, al confirmarse, recibieron el nombre de escandio, galio y germanio. Se predijo que los elementos 104 y 105 tendrían estructuras electrónicas análogas a las de Hf y Ta.

8.45. Examine las tendencias en la tabla periódica de los elementos. Suponga que se conociera (experiencia previa) que la temperatura de fusión del manganeso (el *punto de fusión*) es 1 246°C y que la del renio es 3 186°C. ¿Cuál sería el valor que anticiparía para el punto de fusión del tecnecio, elemento sintético? Observe que esos elementos están en el grupo VIIB.

Resp. La regla general indica que las características físicas de un elemento se encuentran entre las de los elementos que aparecen directamente arriba y abajo (o a la derecha y a la izquierda) de él. Naturalmente, es muy arriesgado sacar el promedio de las características de los dos elementos y sin más declarar que debe ser la característica del elemento en cuestión. Sin embargo, al aplicar el concepto, el punto de fusión del tecnecio debería ser, aproximadamente, 2 216°C, y el valor observado es 2 157°C, con lo cual la estimación está razonablemente cerca del valor real.

www.FreeLibros.com

ENLACE QUÍMICO Y ESTRUCTURA MOLECULAR

9

INTRODUCCIÓN

Las fórmulas de los compuestos químicos no son accidentes. El NaCl es un compuesto, pero el $NaCl_2$ no lo es. El CaF_2 es un compuesto, pero el CaF no lo es. Por otra parte, hay elementos que forman dos o hasta más compuestos diferentes: existen el Cu_2O y el CuO, así como N_2O, NO y NO_2. En el caso de los compuestos iónicos, la cantidad relativa de iones positivos y negativos en una fórmula está determinada al establecerse una combinación eléctricamente neutra (carga total cero). En los compuestos covalentes se forman estructuras al establecer enlaces covalentes (que comparten electrones). Existe una gama de enlaces covalentes, que va desde compartir equitativamente los electrones hasta compartirlos en forma extremadamente desigual.

COMPUESTOS IÓNICOS

Enlace iónico es el término que se usa para indicar que un compuesto está formado por partículas con carga opuesta llamadas *iones*. Se pueden determinar las cargas de los iones en términos de la configuración electrónica (estructura electrónica) de los átomos, comparándolas con la configuración electrónica de un gas noble (grupo VIIIA). En general, los metales cuyos números atómicos están a menos de 2 o 3 lugares de distancia de un gas noble, tienden a formar compuestos iónicos con los no metales que están a una distancia de 2 o 3 números atómicos de un gas noble. El vocabulario asociado con los compuestos iónicos identifica al ion positivo como *catión* y al ion negativo como *anión*.

EJEMPLO 1 ¿Cuál es la fórmula empírica del cloruro de potasio? El potasio pierde un electrón para tener la configuración electrónica del argón ($8e^-$ en la capa externa) y, por esa pérdida, se forma el catión K^+. El cloro gana un electrón para tener la configuración electrónica del argón y forma el anión cloruro, Cl^-. Como los compuestos deben ser neutros, la relación de un ion potasio y un ion cloruro conduce a la fórmula empírica KCl (que también es la fórmula molecular). Es interesante conocer que KCl se usa con frecuencia como sustituto de NaCl para quienes no toleran el sodio, como los enfermos del corazón.

Para los lantánidos y actínidos, metales de transición, no existe una regla tan sencilla. Si se acepta que las cargas de los iones son realidades químicas, se pueden escribir las fórmulas empíricas de los compuestos iónicos de tal modo que la carga neta o total sea cero. Si se tuvieran Fe^{2+} y O^{2-}, el compuesto necesitaría como mínimo un átomo de cada uno de los elementos para tener una fórmula neutra, FeO, mientras que Fe^{3+} y O^{2-} tendrían la fórmula Fe_2O_3.

La nomenclatura de los compuestos binarios (con dos participantes) se forma usando el nombre del elemento del que deriva el catión; por ejemplo, el Li^+ es el *ion litio*. Los nombres de los aniones formados por un solo elemento se

www.FreeLibros.com

forman utilizando el nombre del elemento, cambiando su terminación a *uro*, por ejemplo, Cl^- es el *ion cloruro*; con excepción del oxígeno O^{2-}, que se denomina *ion óxido*. Cuando existen dos cationes para el mismo elemento, el procedimiento que se acepta es escribir la *carga por átomo* en números romanos, entre paréntesis, inmediatamente después del nombre del metal; por ejemplo, Fe^{2+} es el *ion hierro(II)*. Observe que todavía se usa el sistema anterior para diferenciar las cargas con la terminación *-oso*, que representa la carga menor, e *-ico* para la carga mayor. Al aplicar el sistema antiguo, el Fe^{2+} es el *ion ferroso* y el Fe^{3+} es el *ion férrico*.

EJEMPLO 2 Indique los nombres de los dos óxidos de plomo, PbO y PbO_2. Como el óxido tiene carga -2, el plomo debe tener $+2$ en el primer caso y $+4$ en el segundo. Los nombres son óxido de plomo(II) y óxido de plomo(IV), que se leen "óxido de plomo dos" y "óxido de plomo cuatro", respectivamente. En el sistema antiguo se usaban nombres en latín, y los nombres de los compuestos eran óxido plumboso y óxido plúmbico, respectivamente. Observe que el nombre, en el sistema nuevo, indica la carga del catión, pero en el sistema anterior sólo indica qué catión tiene la carga mayor o la carga menor, sin señalar su magnitud.

La tabla 9-1 muestra una lista de los iones poliatómicos que se presentan con más frecuencia. Debe memorizar esos iones, sus nombres y sus cargas.

Aunque no hay reglas invariables, los lineamientos que siguen son útiles. Los compuestos de metales con aniones no metálicos o poliatómicos tienden a ser iónicos. Los compuestos de no metales con no metales tienden a ser covalentes. También las propiedades físicas pueden ayudar a clasificar los compuestos. Los compuestos iónicos se caracterizan por ser duros, quebradizos y tener un alto punto de fusión. Los compuestos líquidos a temperatura ambiente, así como los gases, por lo general son compuestos covalentes. En los libros de texto se proporcionan reglas más completas (y complicadas) para determinar el carácter de un compuesto y su nomenclatura.

Los oxianiones complejos se nombran en forma un tanto sistemática: se usa la terminación *-ato* para el más común o el más estable, e *-ito* para el que contiene menos oxígeno. El prefijo *per-* se añade a un nombre terminado en *-ato* para indicar que hay aún más oxígeno, y el prefijo *hipo-* se agrega a un nombre terminado en *-ito* para indicar que el contenido de oxígeno es menor que en el ion *-ito*. Cuesta un poco "acostumbrarse" al sistema, pero funciona bien.

Tabla 9-1 Iones poliatómicos comunes

Ion	Nombre	Ion	Nombre
NH_4^+	amonio	SO_4^{2-}	sulfato
OH^-	hidróxido	SO_3^{2-}	sulfito
CO_3^{2-}	carbonato	HSO_4^-	hidrógeno sulfato
HCO_3^-	hidrógeno carbonato*	ClO_4^-	perclorato
CN^-	cianuro	ClO_3^-	clorato
$C_2H_3O_2^-$**	acetato	ClO_2^-	clorito
O_2^{2-}	peróxido	ClO^-	hipoclorito
NO_3^-	nitrato	CrO_4^{2-}	cromato
NO_2^-	nitrito	$Cr_2O_7^{2-}$	dicromato
PO_4^{3-}	fosfato	MnO_4^-	permanganato

*Un nombre que se usa con frecuencia es *bicarbonato*. *Bi-* significa adición de un ion hidrógeno (H^+).
**En química orgánica se prefiere una representación diferente, que es CH_3COO^-.

COVALENCIA

La fuerza covalente entre átomos que *comparten* dos o más electrones para formar un enlace químico se relaciona con la *deslocalización* de esos electrones. El significado de "deslocalización electrónica" es que no se encuentran donde se espera; en el caso de compartir electrones, un electrón se encuentra originalmente alrededor de un átomo y el otro electrón está en torno a un átomo diferente. La deslocalización de los dos electrones es el resultado de que se encuentran en torno *a* los *dos* núcleos y no sólo a uno. Imagine que la nube electrónica se extiende para ya no estar alrededor de un núcleo, sino alrededor de ambos.

www.FreeLibros.com

Cuando se forma un enlace covalente, la distancia entre los dos núcleos se vuelve mucho menor que cuando no se forma el enlace. Por ejemplo, la distancia entre los hidrógenos en H_2 es 74 pm, mientras que la suma de los radios de van der Waals (de no enlace) de los dos átomos de hidrógeno es 240 pm.

Esta unión, que conduce al acercamiento de dos átomos, también se refleja en consideraciones de energía. La energía de un par de átomos unidos es menor que la suma de las energías de los átomos separados. La *energía de enlace* es la magnitud de esta disminución de energía. Desde otro punto de vista, la energía de enlace es la cantidad de energía, ΔE, necesaria para romper un enlace químico y formar dos fragmentos no enlazados. La formación de enlaces es exotérmica y la ruptura de enlaces, endotérmica. Las energías de los enlaces covalentes van de unos 150 kJ/mol a 550 kJ/mol para enlaces con un solo par de electrones, que se forman entre elementos de los tres primeros periodos a temperaturas normales.

Un factor asociado con el proceso del enlace covalente es que los espines de los electrones que forman el enlace, que no están apareados en los átomos separados, se aparean durante la formación del enlace.

REPRESENTACIÓN DEL ENLACE DE VALENCIA

Hasta ahora, muchos de los ejemplos citados usan la *regla del octeto*. Esta regla indica que un átomo estable posee ocho electrones de valencia (la configuración electrónica del gas inerte anterior, la mayor parte de los cuales tiene ocho electrones de valencia). Algunos de los elementos más ligeros, como el hidrógeno y el litio, tendrán la configuración electrónica del helio (dos electrones en la capa externa). No es necesario que los electrones se encuentren en pares y, además, los electrones compartidos en los enlaces se cuentan para cada átomo del enlace. Es importante hacer notar que un enlace sencillo covalente consiste en un par de electrones compartidos; un enlace doble tiene dos pares compartidos y un enlace triple posee tres pares compartidos. Las distancias de enlace suelen ser menores y las energías de enlace suelen ser mayores para enlaces múltiples que para enlaces sencillos.

Las fórmulas estructurales, como las de la figura 9-1, son típicas de las distribuciones de electrones de valencia en las moléculas covalentes y los iones. Esas estructuras no indican los ángulos o las longitudes de enlace reales, en las variedades tridimensionales como el cloruro de metilo, amoniaco y el ion amonio; sólo muestran la cantidad de enlaces que unen a los átomos participantes. En estas *fórmulas* o *estructuras de Lewis*, una *línea* entre dos átomos representa un *par* de electrones compartidos y un *punto* representa un electrón no compartido. En general, los electrones no compartidos se presentan en pares, *pares libres*, en un solo átomo. *Dos líneas* representan un *enlace doble*, y *tres líneas* un *enlace triple*. La cantidad total de electrones que se muestra en una estructura molecular es igual a la suma de la cantidad de electrones de valencia en los átomos libres: 1 para H, 4 para C, 5 para N, 6 para O y 7 para Cl. Para una estructura iónica, se debe agregar un electrón más a esta suma, por cada unidad de carga negativa en el ion total, como en OH^-. De manera inversa, se debe restar un electrón de la suma por cada unidad de carga positiva en el ion, como en el ion amonio. La cantidad de pares de electrones compartidos por un átomo forman su *covalencia*.

La covalencia del hidrógeno siempre es uno, porque no puede formar más de un enlace químico. La covalencia del oxígeno casi siempre es dos, y a veces uno. La covalencia del carbono es cuatro, casi en todos sus compuestos estables; puede haber enlaces sencillos, dobles o triples, pero la cantidad total de enlaces es cuatro. Aunque la regla del octeto no es algo rígido para el enlace químico, siempre la obedecen C, N, O y F en casi todos sus compuestos. Con frecuencia, los elementos de los periodos tercero o mayores rebasan la regla del octeto.

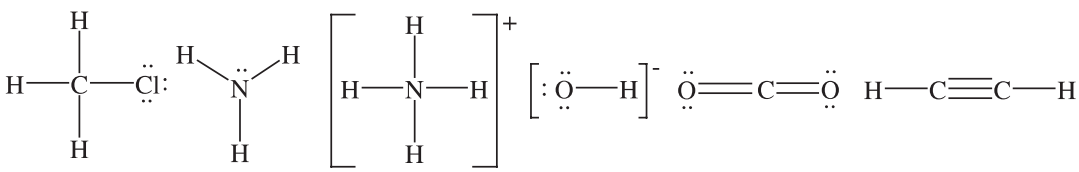


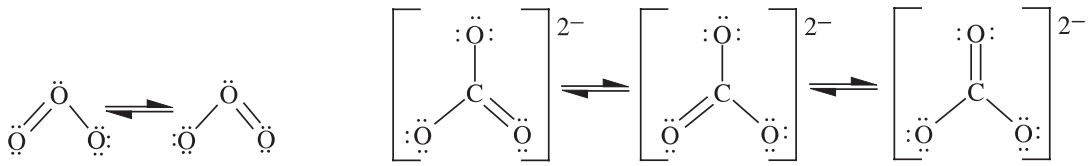
Figura 9-1

www.FreeLibros.com

Resonancia

En ocasiones se puede escribir más de una estructura de Lewis y no hay razón para seleccionar una frente a las demás; se deben usar todas las estructuras para representar la sustancia en forma correcta. Se dice que la estructura real es un híbrido de *resonancia* de esas estructuras de Lewis.

EJEMPLO 3 Con experimentos se ha demostrado que los dos oxígenos terminales en el ozono son equivalentes; es decir, son equidistantes del oxígeno central. Si se escribiera sólo uno de los diagramas de resonancia en la figura 9-2*a*), parecería que uno de los oxígenos terminales está unido con más fuerza al oxígeno central (enlace doble) que el otro (enlace sencillo), y que el átomo enlazado con más fuerza debe estar más cerca del átomo central. En el híbrido de las dos estructuras del ozono se asigna igual peso al enlace adicional de los dos átomos de oxígeno terminales. De manera similar, las tres estructuras de resonancia del carbonato, figura 9-2*b*), son necesarias para interpretar el hecho experimental de que los tres oxígenos son equidistantes del carbono central.



a) Ozono

b) Ion carbonato

Figura 9-2

La energía total de enlace de una sustancia de la cual se escriben estructuras de resonancia es mayor que la que se podría esperar si sólo hubiera una estructura formal de Lewis. Esta estabilización *adicional* se llama *energía de resonancia*. Se debe al mismo principio que causa la energía del enlace covalente: la deslocalización electrónica en torno a los átomos que forman el enlace. Por ejemplo, como resultado de la resonancia en el ozono, los electrones que forman el par del enlace doble están deslocalizados alrededor de los tres átomos de oxígeno. El dibujo de dos o más estructuras de resonancia es una manera de presentar una imagen clara de la deslocalización, que no podría representarse con un solo dibujo.

Carga formal

Aunque una molécula es eléctricamente neutra, se cuenta con una técnica para identificar cargas locales asociadas a las diversas partes de la molécula. La suma algebraica de esas cargas, naturalmente, debe ser igual a cero. En el caso de un ion, hay una carga neta, que es la suma algebraica de las cargas locales en el ion. En un método de asignar cargas a un átomo en una molécula o un ion poliatómico, los electrones compartidos en un enlace covalente se dividen por igual entre los átomos que forman el enlace. (Recuerde que se forman enlaces covalentes al compartir electrones, un electrón proviene de un miembro del enlace y otro electrón, del otro.) Los electrones de valencia no compartidos de un átomo se asignan exclusivamente a ese átomo. A cada átomo se le asigna entonces una *carga formal*, *CF*, que es igual a la cantidad de electrones de valencia que posee ese átomo en el estado libre neutro, *menos* la cantidad **total** de electrones de valencia que se le asignan (electrones no compartidos $+ \frac{1}{2}$ de cada par de electrones de enlace covalente). Esas cargas se pueden escribir en el diagrama de la estructura.

$$CF = (\text{electrones de valencia}) - (\text{cantidad total de electrones de valencia asignados})$$

EJEMPLO 4 La figura 9-3 muestra una sola estructura resonante para el ozono. A cada oxígeno se le asigna un 6, por la cantidad de electrones de valencia presentes (es un elemento del grupo VIA: 6 electrones).

1. Al oxígeno central se le asignan sólo cinco electrones (dos del par no compartido $+ \frac{1}{2}$ de los tres pares de los enlaces); como a este átomo le falta un electrón para tener los seis de un átomo de oxígeno individual, se le asigna $+1$ ($CF = 6 - 5 = +1$).
2. El oxígeno terminal unido por el enlace sencillo tiene asignados 7 (6 de los pares no compartidos y 1 del enlace); por consiguiente, $CF = 6 - 7 = -1$.

www.FreeLibros.com

3. Al oxígeno que aparece en el lado izquierdo, con enlace doble, se le asignan 6 (4 de los pares no compartidos, más la mitad de los dos pares compartidos), con lo que la $CF = 6 - 6 = 0$.

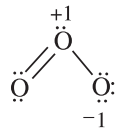


Figura 9-3

Una regla aproximada para indicar que una estructura admisible de Lewis cuenta más que otra consiste en que las estructuras tengan el mínimo de cargas formales. Se deben evitar, en especial, estructuras con cargas formales de magnitud mayor que 1 y estructuras en las que las cargas formales del mismo signo estén ubicadas en átomos adyacentes.

Momentos dipolares y electronegatividad

Algunos procedimientos experimentales proporcionan información sobre la distribución *real* de las cargas dentro de una molécula (no es una asignación arbitraria de cargas formales). Uno de esos procedimientos es la medición del *momento dipolar*. Un dipolo eléctrico es un objeto neutro que tiene una carga positiva de magnitud q y una carga igual, pero opuesta o negativa, en un lugar separado (las cargas se anulan y el total es neutro). El grado hasta el cual un dipolo se alinea en un campo eléctrico depende del momento dipolar (medible), que se define como el producto de q por la distancia d que separa a las cargas (+) y (−).

En una molécula diatómica covalente cabe esperar que el dipolo sea cero si los electrones de enlace se comparten realmente por igual entre los dos átomos. Ése es el caso en las moléculas del tipo X_2 (H_2, N_2, etc.), donde se unen dos átomos idénticos. En el tipo XY, más general, se unen dos clases distintas de átomos (C—H, N=O, etc.) y se suele observar un momento dipolar. Esto se explica imaginando que en el enlace uno de los átomos, Y, tiene mayor atracción por los electrones compartidos que X. Se dice que Y tiene mayor *electronegatividad* que X. La electronegatividad se relaciona con otras propiedades atómicas; en general, los átomos con energías de ionización altas o altas afinidades electrónicas suelen tener altas electronegatividades. Los elementos más electronegativos, en orden de electronegatividad decreciente, son F > O > N $\cong$ Cl. Los metales son menos electronegativos que los no metales. Hay que recalcar que el carbono sólo es un poco más electronegativo que el hidrógeno, en especial cuando se consideran moléculas orgánicas.

Orbitales híbridos

La asignación de electrones a los diversos orbitales atómicos (capítulo 8) se hace de acuerdo con la distribución electrónica en el *estado fundamental*, el estado que tiene menor energía, de un átomo *libre* aislado. Acorde con las siguientes configuraciones de estado fundamental de los elementos del segundo periodo, excepto el flúor (¿recuerda la razón?), se diría que la covalencia máxima de un elemento debería ser igual a la cantidad de electrones desapareados. Esto se supondría porque cada uno de los átomos que se enlazan participa con un electrón desapareado en la formación del enlace covalente, como ya se describió.

B	$[He]2s^2 2p^1$	o bien	$[He]2s^{\uparrow\downarrow}\ 2p_x^{\uparrow}$
C	$[He]2s^2 2p^2$	o bien	$[He]2s^{\uparrow\downarrow}\ 2p_x^{\uparrow}\ 2p_y^{\uparrow}$
N	$[He]2s^2 2p^3$	o bien	$[He]2s^{\uparrow\downarrow}\ 2p_x^{\uparrow}\ 2p_y^{\uparrow}\ 2p_z^{\uparrow}$
O	$[He]2s^2 2p^4$	o bien	$[He]2s^{\uparrow\downarrow}\ 2p_x^{\uparrow\downarrow}\ 2p_y^{\uparrow}\ 2p_z^{\uparrow}$

De acuerdo con la ubicación de los electrones desapareados, las covalencias máximas de los elementos B, C, N y O deberían ser 1, 2, 3 y 2, respectivamente. Estas predicciones explican la mayor parte de los compuestos conocidos y los iones complejos del nitrógeno (por ejemplo, NH_3, NO_3^-) y del oxígeno (por ejemplo, H_2O, CH_3OH, HOOH), pero no la trivalencia frecuentemente observada (+3) del B (por ejemplo, BI_3) o la tetravalencia ($\pm$4) del carbono (por ejemplo, CH_4, CCl_4, CH_3OH).

www.FreeLibros.com

Examinemos de nuevo las configuraciones electrónicas anteriores para tratar de explicar la carga (número de oxidación, valencia) de +3 que tiene el boro, como en BI_3 que se acaba de mencionar. Las electronegatividades de estos dos elementos son muy cercanas, lo que implica que el enlace entre ellos es, de hecho, covalente. Como debe haber tres pares de electrones compartidos, pero la configuración electrónica es $[He]2s^{\uparrow\downarrow}\ 2p_x^{\uparrow}$ y sólo permite que se forme un enlace covalente, tuvo que haber otra configuración electrónica antes de que se formaran los tres enlaces. Como los subniveles (orbitales) 2*s* y 2*p* están en el mismo nivel (órbita) y sus niveles de energía son razonablemente cercanos, la aplicación de la energía suficiente a los electrones 2*s* causará la promoción de uno de los electrones hacia el siguiente subnivel *vacío*, $2p_y$, y se tendrán tres electrones desapareados.

$$[He]2s^{\uparrow\downarrow}\ 2p_x^{\uparrow} \quad \text{se transforma en} \quad [He]2s^{\uparrow}\ 2p_x^{\uparrow}\ 2p_y^{\uparrow}$$

En los libros de texto se dice que las flechas representan las características opuestas de los electrones, que ↑↓ representa un par de electrones, pero que ↑ es un electrón desapareado. Observe que el electrón 2*s*, que se promovió al subnivel $2p_y$, invirtió sus características, lo que se indica con la flecha hacia abajo en 2*s*, que se vuelve hacia arriba en el subnivel $2p_t$. Se necesita cierta energía para formar este *orbital híbrido* y, en forma menos estricta, el *enlace híbrido*, cuando se promueve un electrón desde un nivel menor de energía a otro de enegía mayor; también se usa algo de energía para invertir las características del electrón.

La descripción anterior explica la cantidad de enlaces covalentes que forman el boro y el carbono, pero no explica la equivalencia de esos enlaces. La diferencia en el carácter espacial de los orbitales *s* y *p* (figura 8-3) y sus energías podrían indicar diferencias en los enlaces que forman, medidas por la energía de enlace, la longitud del enlace o los ángulos de enlace. Los experimentos demuestran que los tres enlaces en el BF_3 son equivalentes, que los ángulos entre dos enlaces cualesquiera son iguales y que los tres átomos de flúor están en los vértices de un triángulo equilátero, con el átomo de boro en el centro. De manera parecida, en el CH_4 todos los enlaces son equivalentes, los ángulos entre dos enlaces cualesquiera son iguales y los cuatro átomos de hidrógeno están en los vértices de un tetraedro regular (figura 9-4), con el átomo de carbono en el centro.

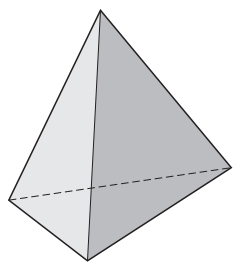


Figura 9-4

Linus Pauling fue quien explicó la equivalencia de los enlaces en BF_3, CH_4 y compuestos similares. Para acomodar los átomos vecinos, los orbitales *s* y *p* de determinado átomo pueden mezclarse entre sí, o *hibridarse*. Las fórmulas matemáticas de los *orbitales híbridos* son combinaciones lineales simples de las fórmulas matemáticas de los orbitales *s* y *p* por separado. La descripción geométrica de cada orbital híbrido es una clase de superposición de los mapas de los orbitales *s* y *p* separados. Pauling demostró que un orbital *s* y tres orbitales *p* se hibridan para tener una concentración máxima de probabilidad de distribución electrónica a lo largo de cierta dirección particular (para formar mejor un enlace, a lo largo de esa dirección); los cuatro llamados orbitales híbridos sp^3 que resultan, realmente apuntan a los vértices de un tetraedro regular. El ángulo de 109°289′ se forma entre dos enlaces (líneas) cualesquiera que unen el centro de un tetraedro regular con átomos en los vértices (problema 9.18). Éste es el caso que se observa en CH_4, CCl_4, SiF_4 y muchos compuestos de los elementos del grupo IVA.

Una hibridación parecida de un orbital *s* con dos orbitales *p* forma un conjunto de orbitales híbridos sp^2 que tienen sus concentraciones máximas a lo largo de un conjunto de líneas en un plano, con ángulos de 120° entre sí. Es la situación que se observa en BF_3. Los ángulos son cercanos a 120° en el C_2H_4, en donde cada uno de los dos átomos de carbono forma un conjunto de orbitales híbridos sp^2, como en la figura 9-5. El primero de otros dos tipos importantes de orbitales híbridos es el tipo *sp*, cuyos dos orbitales apuntan en direcciones con ángulo de enlace de 180° (figura 9-6). La otra hibridación es del tipo d^2sp^3, donde los seis orbitales apuntan hacia los vértices de un octaedro regular (figura 9-7), que es el caso de SF_6 y de muchos compuestos de coordinación.

www.FreeLibros.com

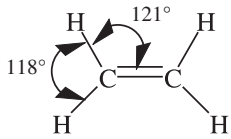


Figura 9-5

Figura 9-6

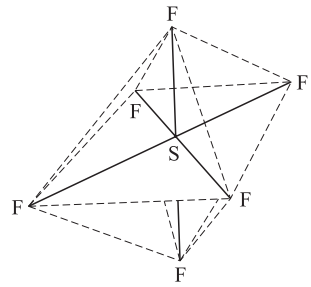


Figura 9-7

REPRESENTACIÓN DE ORBITALES MOLECULARES

Los electrones de valencia en las estructuras se describen como electrones no compartidos, localizados en determinados átomos, o electrones compartidos asignados a enlaces que unen determinados pares de átomos. En una representación alternativa se manejan los electrones asignándolos a *orbitales moleculares* (OM) que pertenecen a la molécula en su conjunto. Un orbital atómico es la solución matemática de una ecuación de Schrödinger, que describe la distribución de probabilidades de las diversas posiciones que puede ocupar un electrón, con determinado conjunto de números cuánticos, en torno al núcleo atómico, también así un orbital molecular describe la distribución de posiciones de un electrón, que tiene un conjunto dado de números cuánticos, en una molécula. Los orbitales moleculares se pueden presentar escribiendo las combinaciones matemáticas de los orbitales atómicos, de los átomos componentes, o bien, se pueden representar, al menos en términos cualitativos, como combinaciones geométricas de los orbitales atómicos que contribuyen. Las reglas del uso de orbitales moleculares son:

1. La cantidad total de orbitales moleculares (OM) es igual a la suma de la cantidad de orbitales atómicos (OA) de los átomos que los forman.
2. Cada orbital puede tener 0, 1 o 2 electrones, que corresponden a dos direcciones distintas de espín electrónico y a la aplicación del principio de Pauli.
3. Cuando existen varios OM de energía igual o casi igual, los electrones tienden a llenar esos orbitales para obtener la máxima cantidad de espines electrónicos desapareados. Cuanto más parecidos sean los niveles de energía, mayor será esta tendencia (*regla de Hund*).
4. Las direcciones, en el espacio, que describen la orientación de los orbitales, si bien son arbitrarias en el caso de un átomo libre (figura 8-3), se relacionan con las posiciones de los átomos vecinos en el caso de moléculas o iones complejos.
5. Es más probable que un orbital molecular esté formado por orbitales atómicos de niveles similares de energía.
6. En las moléculas diatómicas, o más comúnmente en los enlaces localizados entre dos centros, los orbitales de dos átomos que se pueden combinar para formar un orbital molecular son los que tienen la misma simetría respecto al eje entre los dos centros atómicos del enlace. Esta regla no abarca la construcción de orbitales moleculares que se extienden sobre tres o más átomos; serían necesarias reglas más complicadas.
7. Un orbital con dos centros y alta probabilidad electrónica en la región entre los núcleos es un orbital *de enlace*. Un enlace químico estable existe cuando la cantidad de electrones en orbitales de enlace es mayor que la cantidad de electrones en los orbitales de antienlace.

Las propiedades direccionales de los orbitales moleculares están gobernadas por números cuánticos análogos a los números cuánticos atómicos l y m_l. En la notación de orbitales moleculares se usan letras griegas (σ, π, δ, etc.) para indicar los valores crecientes del número cuántico tipo l, análogas a las letras latinas s, p, d, etc., de los orbitales atómicos. En este libro sólo se consideran los orbitales σ y π. Hay dos clases de orbitales σ: de enlace y de antienlace (figura 9-8). Un orbital de antienlace se representa con un asterisco después de la letra griega, como σ^*, π^*, etc. Un orbital de enlace tiene una región de traslapo electrónico (alta probabilidad) entre los átomos unidos y posee menor

www.FreeLibros.com

energía que cualquiera de los orbitales atómicos componentes. Un orbital de antienlace tiene un plano nodal (región de probabilidad cero) entre los átomos enlazados y es perpendicular al eje del enlace; su energía es mayor que cualquiera de los orbitales atómicos que lo forman.

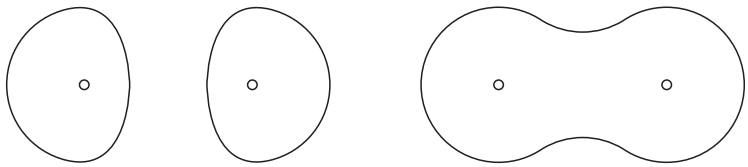


Figura 9-8

Si se designa como x el eje del enlace, los enlaces σ se pueden formar combinando cualquiera de los dos orbitales atómicos siguientes, cada uno con una región de alta probabilidad electrónica a lo largo del eje x y con simetría cilíndrica respecto a él: s, p_x, $d_{x^2-y^2}$ o con orbitales híbridos que apunten a lo largo del eje x. Si el eje del enlace es z, se pueden formar orbitales σ con s, p_z o d_{z^2}, o con los orbitales híbridos apropiados. Si el eje del enlace es y, los orbitales atómicos componentes para los orbitales σ son s, p_y, $d_{x^2-y^2}$ u orbitales híbridos adecuados.

Un orbital π relacionado con un enlace en la dirección x se caracteriza por tener un valor de cero en todos los puntos a lo largo del eje x. Como los orbitales π_y tienen sus probabilidades máximas en las direcciones de $+y$ y $-y$ (es decir, arriba y abajo del plano xz), se pueden formar con orbitales atómicos p_y. De igual modo, los orbitales π_z, que tienen sus probabilidades máximas arriba y abajo del plano xy, se pueden formar a partir de los orbitales atómicos p_z; los orbitales π también pueden ser de enlace o de antienlace (figura 9-9). Un orbital d_{xy} se puede combinar con un orbital p_y, o un orbital d_{xz} con uno p_z para formar orbitales π.

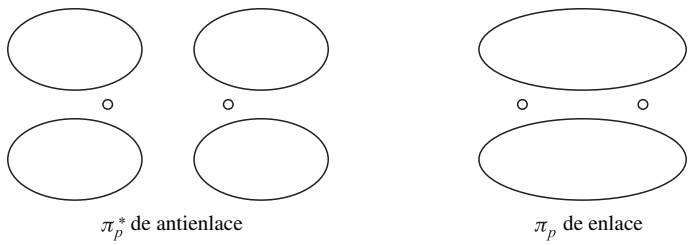


Figura 9-9

Los orbitales atómicos *de no enlace* son aquellos que no interaccionan con los orbitales de otros átomos, porque:

1. Los dos átomos están demasiado separados para que haya buen traslapo de orbitales (es el caso de átomos no adyacentes).
2. La energía del orbital de no enlace no es cercana a la de algún orbital en el átomo adyacente (por ejemplo, el orbital 3s del Cl tiene energía mucho menor que el orbital 1s del H en el HCl).
3. El orbital de no enlace de un nivel interno no se traslaparía con un orbital de un átomo vecino (por ejemplo, los electrones K del F_2).
4. El orbital de no enlace no coincide en su simetría con algún orbital disponible del átomo adyacente (por ejemplo, el orbital $3p_y$ del Cl no tiene simetría que coincida con el orbital 1s del H en el HCl, donde x es la dirección de unión, y el orbital $2p_y$ del H tiene demasiada energía para participar).

Un orbital de no enlace tiene la misma energía que en el átomo libre. Los electrones que ocupan orbitales de no enlace corresponden a los electrones no compartidos en las estructuras de Lewis.

Para las moléculas existe un principio de construcción análogo al de los átomos. El orden de llenado de los orbitales moleculares de las capas de valencia, en el caso de moléculas diatómicas *homonucleares*, donde x es el eje del enlace, es:

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \pi_y = \pi_z < \sigma_{p_x} < \pi_y^* = \pi_z^* < \sigma_{p_x}^*$$

www.FreeLibros.com

Este orden puede cambiar para las moléculas diatómicas *heteronucleares* y para las homonucleares en el punto en el que el conjunto completo de orbitales está casi medio lleno.

El *orden de enlace* en una molécula diatómica se define como la mitad de la diferencia entre la cantidad de electrones en orbitales de enlace y la cantidad de electrones en los orbitales de antienlace. El factor mitad conserva el concepto de par electrónico y hace que el orden del enlace sea igual a la multiplicidad en la formulación del enlace de valencia: uno para un enlace sencillo, dos para un enlace doble y tres para un enlace triple. Se permiten órdenes de enlace fraccionarios, pero no caen dentro del alcance de esta explicación.

ENLACES π Y ENLACES π DE VARIOS CENTROS

Etileno

El etileno, C_2H_4, tiene un esqueleto básico determinado al combinar cinco orbitales de enlace σ entre dos centros, cuatro de los cuales se forman con un orbital 1*s* de cada hidrógeno y un orbital sp^2 de un carbono. El orbital σ restante se forma con un orbital sp^2 de cada uno de los carbonos. Las combinaciones de esos orbitales σ entre dos centros son orbitales moleculares de enlace, que se extienden por toda la estructura molecular. Estos orbitales moleculares extendidos, representados por las regiones ligeramente sombreadas de la figura 9-10, pueden llamarse de tipo σ, porque su densidad electrónica está concentrada principalmente a lo largo de los ejes que unen pares de átomos adyacentes.

Si el plano de cada grupo H_2C—C se considera que es el plano *xy*, los orbitales atómicos p_x y p_y son los que se usan para formar los orbitales híbridos sp^2. Los orbitales p_z de los dos carbonos (las regiones sombreadas oscuras de la figura 9-10) están entonces disponibles para formar orbitales π_z, como indican las líneas entre los orbitales oscuros de la figura 9-10 que representan el traslapo de orbitales. Después de llenar los cinco orbitales de enlace tipo σ, el par electrónico restante (del total de 12 electrones de valencia de los dos carbonos y los cuatro hidrógenos) se encuentran en el orbital π_z. Los dos carbonos están unidos en parte por los electrones de tipo σ, formando el equivalente de un enlace sencillo entre los dos carbonos (más el equivalente a un enlace sencillo que une a cada uno de los hidrógenos con su carbono adyacente), y en parte por el par de electrones π que forma la segunda parte del enlace doble, que se muestra en la figura 9-5. El enlace π, que es rígido, evita la rotación en torno al eje C=C y restringe los seis átomos del C_2H_4 a estar en el mismo plano.

Acetileno

En el acetileno, C_2H_2, el esqueleto de tipo σ, de tres orbitales de enlace (las regiones ligeramente sombreadas de la figura 9-11) se forma con los orbitales 1*s* de los átomos de hidrógeno y los orbitales híbridos *sp* de los átomos de carbono. Los orbitales atómicos p_x se usan para formar los orbitales híbridos que apuntan a lo largo de la dirección *x* de enlace, y los orbitales *p* restantes quedan libres para formar los orbitales π_y y π_z, representados por las líneas que unen a las regiones oscuras de la figura 9-11. Los diez electrones de valencia (uno de cada hidrógeno y cuatro de cada carbono) llenan los tres orbitales tipo σ y los orbitales π_y y π_z. Los carbonos se mantienen unidos por el equivalente a un enlace triple (un enlace σ y dos enlaces π), como se muestra en la figura 9-6.

Ozono

En el ozono, O_3, los átomos se mantienen unidos en primera instancia por un esqueleto de tipo σ en el plano *xy* de la molécula, representado por las regiones ligeramente sombreadas de la figura 9-12. La densidad electrónica se concentra principalmente a lo largo de los ejes que unen a los pares de átomos de oxígeno vecinos más cercanos. Los orbitales p_z de los tres átomos de oxígeno son simétricos con respecto al plano de la molécula y se pueden combinar para formar orbitales π. El orbital p_z del átomo central se traslapa con los orbitales p_z de los dos átomos de oxígeno terminales. Como resultado un orbital de enlace π y un orbital de antienlace π^* se extienden sobre los tres átomos de la molécula. Además, un orbital π de no enlace involucra a los dos átomos terminales. Los electrones del ozono ocupan el orbital de enlace π, envolviendo los tres núcleos con igual probabilidad en los dos lados de la molécula. Esta representación es alternativa a la de la resonancia. Fue conceptualizada para tratar de apegarse a la regla del octeto. El orbital π de no enlace también está ocupado en el ozono. El orbital de enlace π ocupado se representa con las líneas que unen las regiones oscuras de la figura 9-12.

www.FreeLibros.com

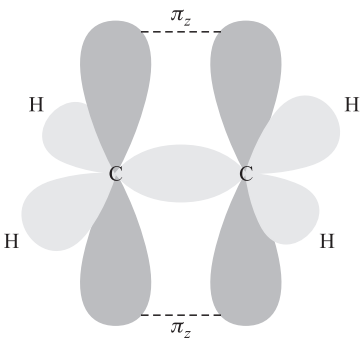


Figura 9-10

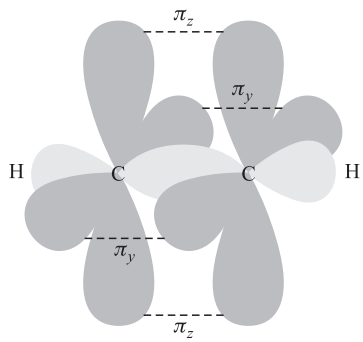


Figura 9-11

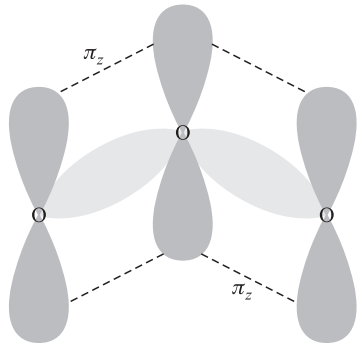


Figura 9-12

Nota

Los orbitales π entre varios centros intervienen en la representación de orbitales moleculares de la mayoría de las estructuras para las que se puede recurrir a la resonancia en la representación del enlace de valencia. En una cadena larga de átomos unidos en una configuración plana, como la del caroteno, $C_{40}H_{56}$, un pigmento vegetal, o en compuestos con anillos planos, como el naftaleno, $C_{10}H_8$, cada orbital π se extiende sobre muchos átomos de carbono y todos ellos están en el plano molecular básico, porque el traslapo del orbital p_z de cualquier átomo de carbono no terminal, con los de sus dos o tres vecinos, permite la formación de largas cadenas o anillos, con un extenso traslapo de la distribución de la probabilidad electrónica.

FORMA DE LAS MOLÉCULAS

Longitudes de enlace

Las longitudes de enlace entre determinado par de átomos son aproximadamente constantes de un compuesto a otro, si la naturaleza del enlace (sencillo, doble o triple) es la misma. Si se supone que la longitud de un enlace covalente sencillo es la suma de los *radios covalentes* de los dos átomos que se unen, entonces se pueden obtener estimaciones rápidas y bastante fiables de las longitudes de enlace a partir de información fácilmente asequible, como la de la tabla 9-2.

Tabla 9-2 Radios covalentes de enlaces sencillos

Carbono	77 pm	Oxígeno	66 pm
Silicio	117 pm	Azufre	104 pm
Nitrógeno	70 pm	Flúor	64 pm
Fósforo	110 pm	Cloro	99 pm
Antimonio	141 pm	Yodo	133 pm

A partir de las longitudes medidas con precisión para los enlaces $H_3C—CH_3$, 154pm; $H_2C{=}CH_2$, 133 pm, y $HC{\equiv}CH$, 120 pm, se puede llegar a la conclusión de que los enlaces se acortan al pasar de un enlace sencillo a un enlace triple, pasando por un enlace doble. Se ha desarrollado una regla empírica: indica un acortamiento de 21 pm para un enlace doble y un acortamiento de 34 pm para cualquier enlace triple, suponiendo que los enlaces están entre los mismos átomos. En el caso de resonancia o de orbitales π entre varios centros, la longitud de enlace es intermedia entre los valores que tendría en las estructuras de resonancia por separado. Este concepto también se cumple si el enlace está entre los valores que tendría en ausencia de enlaces π y en presencia de un enlace π localizado entre dos centros. En la tabla 9-3 se presentan algunas aplicaciones de esta regla.

Ángulos de enlace por repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)

A partir de la estructura de Lewis, es posible calcular con bastante exactitud los ángulos de enlace en una molécula. El método *RPECV* (*VSEPR* del inglés *Valence Shell Electron Pair Repulsion*) se enfoca en un átomo central y cuenta

www.FreeLibros.com

Tabla 9-3

Sustancia	Enlace	Longitud calculada	Longitud observada
CH_3Cl	C—Cl	$r_C + r_{Cl} = 77 + 99 = 176$ pm	177 pm
$(CH_3)_2O$	C—O	$r_C + r_O = 77 + 66 = 143$ pm	143 pm
H_2CO	C=O	$r_C + r_O - 21 = 143 - 21 = 122$ pm	122 pm
ICN	C≡N	$r_C + r_N - 34 = 77 + 70 - 34 = 113$ pm	116 pm

la cantidad de átomos unidos a él, más la cantidad de pares no compartidos. Los enlaces múltiples cuentan lo mismo que los enlaces sencillos. Este número RPECV característico es la cantidad de orbitales (cada uno ocupado por un par de electrones) que debe provenir de los átomos centrales. Los ángulos entre ellos se determinan según el principio de que los pares electrónicos se repelen entre sí. El método RPECV es una técnica sencilla que no requiere de la identificación de los orbitales en forma explícita. Con la técnica de los orbitales híbridos se obtienen los mismos ángulos, pero en una manera más formal vinculada al tratamiento matemático de los enlaces. En la tabla 9-4 se muestran los números RPECV, los ángulos correspondientes y los conjuntos de orbitales híbridos.

Tabla 9-4

Número RPECV	Ángulos de enlace	Conjunto de orbitales híbridos
2	180°	sp
3	120°	sp^2
4	109°28′	sp^3
5	90°, 120°, 180°	dsp^3
6	90°, 180°	d^2sp^3

Las desviaciones respecto a estos ángulos se deben a pares no compartidos, que se repelen con más fuerza que los pares compartidos. Por ejemplo, en el CH_4 y el $:NH_3$, el número RPECV es 4. El ángulo H—C—H en el CH_4 es un ángulo tetraédrico perfecto, de 109°28′, pero el ángulo H—N—H en el $:NH_3$ se comprime más o menos hasta 107° a causa del par no compartido. El RPECV para el agua también es 4. El oxígeno del agua tiene dos pares no compartidos, que comprimen el ángulo HOH hasta 104.5°.

Los enlaces dobles también producen repulsión adicional que comprime ligeramente los ángulos adyacentes al enlace, como muestra la figura 9-5. Se producen desviaciones si los diversos átomos en torno al átomo central tienen tamaños muy diferentes.

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Los electrones de un par electrónico de enlace no siempre provienen de los dos átomos que se enlazan, como se muestra en la formación del ion amonio, por la adición de un protón al amoniaco. Las estructuras de Lewis para estas dos entidades se muestran en la figura 9-13. Recuerde que el H^+ no tiene electrones. A ese enlace se le suele llamar *enlace covalente coordinado*, pero en esencia no es distinto de los demás enlaces covalentes. El nombre especial indica que uno de los miembros del enlace aporta los electrones para el enlace. En este caso particular, una vez que se ha formado el enlace, se vuelve indistinguible de los otros tres enlaces N—H en la molécula, y la estructura es un tetraedro regular.

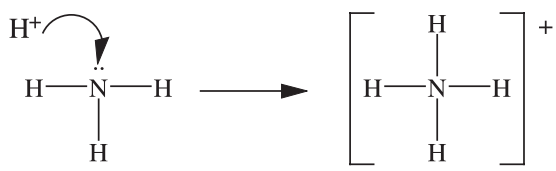


Figura 9-13

www.FreeLibros.com

El enlace covalente coordinado es un tipo común de enlace en los compuestos de coordinación, en los que un átomo o ion central, de un metal, está unido con uno o más *ligantes* neutros o iónicos. Un ligante típico, como NH_3, Cl^- o CO, tiene un par de electrones no compartidos que forma el enlace covalente coordinado al interactuar con los orbitales sin llenar del metal central. La carga total del ion complejo es la suma algebraica de la carga del metal central y las cargas de los ligantes.

A nivel internacional se han adoptado varias reglas generales para asignar nombre a los compuestos de coordinación:

1. Si el compuesto mismo es iónico, el catión se nombra al final.
2. El nombre de un ion complejo o una molécula no iónica lleva al final el nombre del metal central, con su estado de oxidación (carga por átomo) en números romanos (o bien, 0) entre paréntesis. (El capítulo 11 contiene una descripción detallada de los estados de oxidación.)
3. Los ligantes que son aniones se nombran con el sufijo *-o*, como en *cloro*, *oxalato*, *ciano*.
4. La cantidad de ligantes de determinado tipo se indica con un prefijo griego, como *mono-* (que con frecuencia se omite), *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa-*.
5. Si el nombre de un ligante contiene un prefijo griego, la cantidad de ligantes se indica con prefijos como *bis-*, *tris-*, *tetrakis-*, para 2, 3, 4, respectivamente, y el nombre del ligante se encierra entre paréntesis.
6. Cuando el ion complejo es un anión, el nombre del metal en latín se usa con el sufijo *-ato*.
7. Algunos ligantes neutros tienen nombres especiales, como *amino* para NH_3, *aqua* para H_2O, *carbonil* para CO.
8. Cuando hay varios ligantes en el mismo complejo, sus nombres aparecen en orden alfabético, sin tener en cuenta prefijos numéricos.

EJEMPLO 5 Nombres de compuestos que contienen iones complejos:

$[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$	Nitrato de hexaaminocobalto(III)
$Ni(CO)_4$	Tetracarbonilníquel(0)
$K[Ag(CN)_2]$	Dicianoargentato(I) de potasio
$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$	Cloruro de tetraaminodiclorocromo(III)
$[Co(NH_2C_2H_4NH_3)_3]Br$*	Bromuro de tris(etilendiamino)cobalto(III)

*Con frecuencia se abrevia en la forma $[Co(en)_3]Br_3$.

Estructura, propiedades y enlace

En muchos compuestos de coordinación, los ligantes se ordenan en torno al metal central en formas geométricas regulares, como octaedro, tetraedro o cuadrado. En las fórmulas de la lista anterior, los corchetes definen el complejo formado por el metal central y sus ligantes. Esos corchetes se omiten, con frecuencia, cuando no hay problema para determinar la naturaleza del complejo. Muchos de los compuestos de complejos son coloridos. Algunos son paramagnéticos, por la presencia de electrones desapareados, y otros, con el mismo átomo metálico, no son paramagnéticos. El diagrama de niveles energéticos de orbitales moleculares, figura 9-14, es la clave para explicar las propiedades. Es importante hacer deducciones para resolver problemas. Aquí sólo se examinarán los complejos octaédricos con coordinación seis.

La hibridación de un átomo metálico con enlaces en forma octaédrica es d^2sp^3. Si los ejes de enlace son x, y y z, los dos orbitales d que se usan en la hibridación son los que apuntan a lo largo de uno o más de esos ejes, el d_{z^2} y el $d_{x^2-y^2}$ (figura 8-3). Cada uno de los seis orbitales híbridos que resulta se mezcla con un orbital dirigido a lo largo de un eje de enlace en el ligante, como un orbital p o un orbital híbrido tetraédrico, para formar orbitales moleculares σ o σ^*. Cada orbital de enlace σ está ocupado por un par de electrones.

El conjunto completo de orbitales moleculares para el complejo se puede formar a partir de los siguientes orbitales atómicos: los cinco orbitales d de la penúltima capa externa del metal, el orbital s y los tres p de la capa externa del metal, y un orbital de cada uno de los seis ligantes dirigidos a lo largo de un eje de enlace (como un orbital p o un orbital híbrido). La cantidad total de orbitales atómicos participantes es 15; la cantidad total de orbitales que quedan

www.FreeLibros.com

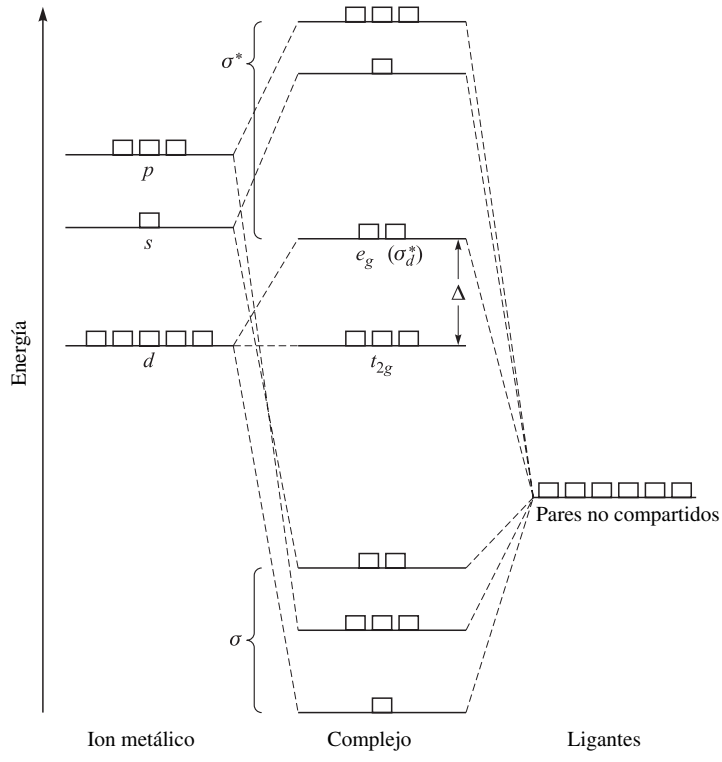


Figura 9-14

después de la formación de los orbitales moleculares debe seguir siendo 15. Los electrones en esos orbitales comprenden los seis pares no compartidos aportados por los seis ligantes, para la formación de enlaces con el metal, más los electrones de valencia del metal (número que depende del estado de oxidación).

La figura 9-14 muestra un diagrama de orbitales moleculares, con los orbitales atómicos del metal en el lado izquierdo y los orbitales de los ligantes a la derecha. Se necesitaría un diagrama más complicado si los ligantes también tuvieran orbitales π que participaran en los enlaces con el metal. La energía real dependerá del caso en particular, pero, en general, el orden de energía relativo de los orbitales es $(n-1)d$, ns y np para el metal (siendo n el número cuántico principal del nivel externo). También, es común que los orbitales de los ligantes tengan menor energía que los del metal. Observe que, de los nueve orbitales del metal, sólo seis aportan enlaces primarios al complejo. Estos seis son los mismos que pueden formar los híbridos octaédricos que apuntan a lo largo de las direcciones $\pm x$, $\pm y$ y $\pm z$, que son el orbital s, los tres orbitales p y los orbitales d_{x^2} y $d_{x^2-y^2}$. Los seis orbitales del metal que contribuyen al enlace se mezclan con los seis orbitales de los ligantes para formar seis orbitales moleculares de enlace tipo σ y los seis de antienlace tipo σ^* que están deslocalizados en todo el complejo. Los orbitales moleculares de enlace tienen menor energía que los orbitales de los ligantes, y los orbitales moleculares de antienlace tienen mayor energía, como es común. También como es usual, mientras menor sea la energía de un orbital de enlace, mayor es la de su correspondiente orbital de antienlace. Los tres orbitales d restantes del metal, como no tienen carácter σ con respecto a las direcciones de los enlaces, siguen siendo de no enlace, y su energía no cambia en una primera aproximación. De ese diagrama resultan algunas consecuencias:

1. Los 12 electrones aportados por los ligantes pueden imaginarse ocupando y llenando los seis orbitales de enlace de tipo σ.
2. Los orbitales más bajos siguientes, disponibles para los electrones de valencia aportados por el metal, son los tres orbitales de no enlace, d_{xy}, d_{xz} y d_{yz}, que no apuntan hacia los ligantes.
3. De los orbitales de antienlace de tipo σ^*, los de menor energía son los dos cuyos componentes del metal son d_{x^2} y $d_{x^2-y^2}$, designados como σ_d^*. La diferencia de energía entre este nivel y el nivel de no enlace se representa por Δ.

www.FreeLibros.com

(El símbolo de esta diferencia de energía no es universal; en varios libros se usa X, $10Dq$ o Δ_0.) Los orbitales σ_d^* y los orbitales de no enlace se representan, respectivamente, con e_g y t_{2g}.

4. Los primeros tres electrones de valencia del metal ocuparán los orbitales t_{2g}.
5. Los siguientes dos electrones de valencia del metal podrían ocupar los orbitales t_{2g} o e_g, dependiendo de si Δ es mayor o menor, respectivamente, que el aumento de energía asociado con el apareamiento de dos electrones en el mismo orbital, violando la regla 1 de las "propiedades magnéticas" del capítulo 8. Si los orbitales t_{2g} se llenan en forma preferente, los complejos tienden a tener bajo espín y las configuraciones d^3 y d^6 son estables, de acuerdo con las características de los orbitales de igual energía llenos o medio llenos. Si los orbitales e_g se llenan antes de que los orbitales t_{2g} se ocupen doblemente, los complejos tienden a tener alto espín y las configuraciones d^5 y d^{10} son estables.
6. Las transiciones electrónicas débiles, responsables del color de los complejos de coordinación, se relacionan con la energía de transición Δ, de t_{2g} a e_g. El origen de las transiciones fuertes, responsables de los colores profundos de algunos complejos de metales con altos estados de oxidación, como los iones permanganato y cromato, tiene una explicación diferente, que no se presenta aquí.

Con respecto a las opciones en la regla 5, los ligantes CN^-, CO y NO_2^- son ligantes de *campo fuerte* y tienden a aumentar Δ y a promover complejos de bajo espín; los iones OH^- y Cl^- son ligantes de *campo débil* que producen menores valores de Δ y complejos de alto espín. Una lista más completa de ligantes por su fuerza de campo se llama *serie espectroquímica*.

ISOMERÍA

Unas pocas moléculas y iones tienen la misma fórmula química (cantidad y clases de átomos), pero distintas formas tridimensionales o los átomos están unidos de distintas maneras. A esas sustancias se les llama *isómeros* y pueden tener distintas propiedades físicas (punto de fusión, punto de ebullición, densidad, color, etc.) y químicas. Hay tres categorías de isómeros que se describen adelante.

Isomería estructural

Una forma de describir un compuesto químico o un ion es hacer una lista, para cada átomo, de los números de cada clase de átomo unidos con él por medio de enlaces covalentes. Los isómeros con listas diferentes se llaman *isómeros estructurales*.

EJEMPLO 6 En la figura 9-15 se muestran las dos estructuras que pueden dibujarse para el butano, C_4H_{10}, que cumplen con la regla del octeto para carbono e hidrógeno. En el *n*-butano, dos de los carbonos están unidos a un carbono cada uno y los otros dos están unidos a dos carbonos cada uno. En el *iso*-butano, tres de los carbonos están unidos a un carbono cada uno y el cuarto carbono está unido a tres carbonos. El *n*-butano funde a –135°C y hierve a 0°C, mientras que el *iso*-butano funde a –145°C y hierve a –10°C.

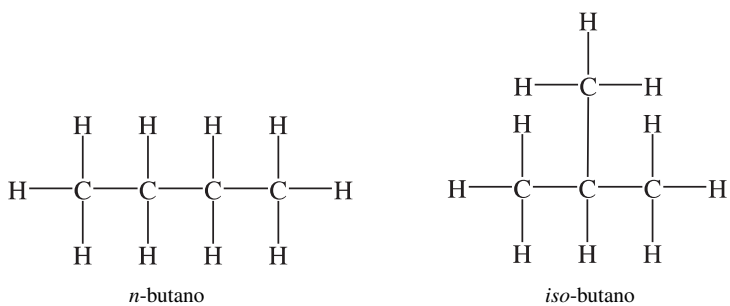


Figura 9-15

www.FreeLibros.com

En el caso del *n*-butano, en una molécula hay rotación continua, prácticamente sin restricción, de los átomos respecto a cualquier enlace C—C, de modo que todas las estructuras, que en el papel sólo difieren en la posición angular de un átomo o grupo de átomos unidos por un enlace sencillo, en realidad son iguales, como se muestra en la figura 9-16. Todos estos diagramas representan la misma sustancia, *n*-butano. En cada uno se pueden numerar los átomos de carbono, del 1 al 4, moviéndose de un extremo del esqueleto de carbonos de la molécula, hasta llegar al otro extremo. Se ve que las clases de vecinos de determinado átomo de carbono numerado son iguales en las tres estructuras.

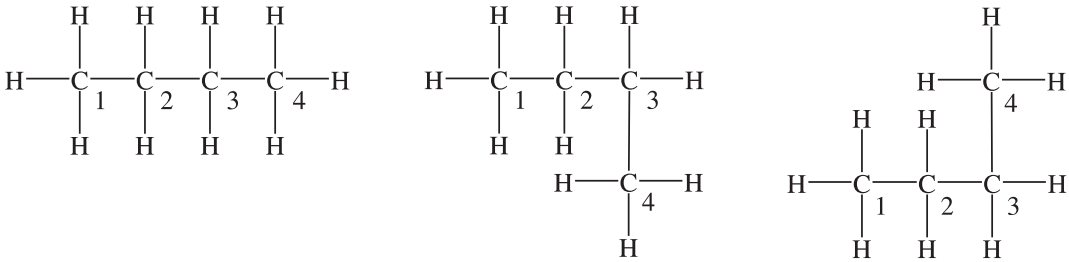


Figura 9-16

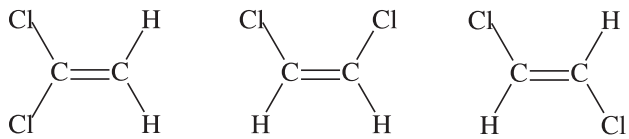
También existen isómeros estructurales para algunos compuestos de coordinación. Un ejemplo es un conjunto de compuestos en los que un ligante en un isómero puede ocupar una posición fuera de la esfera de coordinación en otro isómero, como en $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ y en $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$. Estos dos compuestos son isómeros estructurales y se pueden reconocer por su color y su conjunto de propiedades distintas.

Isomería geométrica

En algunos isómeros, la lista de átomos unidos en torno a cada átomo es igual, pero los compuestos difieren porque cuando menos dos átomos, unidos al mismo átomo o a átomos adyacentes, pero no entre sí, están a diferentes distancias de varias formas. A esos isómeros se les llama *isómeros geométricos*.

Un conjunto importante de isómeros geométricos es el formado por compuestos que contienen un enlace doble carbono-carbono. El enlace doble no permite rotación porque es rígido, lo cual también mantiene en el mismo plano a los átomos unidos a los carbonos del enlace doble. Como resultado hay distintas posiciones disponibles en torno al enlace doble: arriba de él y abajo de él, como se muestra en el ejemplo 7.

EJEMPLO 7 En la figura 9-17, las moléculas *a*) y *b*) son *isómeros estructurales* entre sí, al igual que *a*) y *c*). Estas relaciones se distinguen porque los cloros están en **carbonos diferentes**; sin embargo, *b*) y *c*) tienen los cloros ubicados en los mismos carbonos.



a) *b*) *c*)

Figura 9-17

En el caso de *b*) y *c*) se trata de una segunda clase de isomería. Observe que los cloros están en **los mismos carbonos** en los dos compuestos, pero difieren en sus lugares: en *b*), los cloros están del mismo lado del enlace doble, y en *c*) están en lados opuestos del enlace doble. Estas relaciones existen porque no se permite la rotación respecto a un enlace doble. Se llaman *isómeros geométricos*.

EJEMPLO 8 La isomería geométrica en compuestos con simetría cuadrada se ilustra en la figura 9-18. Debido a la rigidez del arreglo cuadrado plano, hay dos formas distintas en acomodo de los átomos Pt, N y Cl. Observe que los cloros en *a*) son opuestos entre sí, pero en *b*) son adyacentes. Eso se debe a que los cuatro lugares en torno al átomo metálico central son diferentes, pero si la estructura hubiera sido tetraédrica, las posiciones de los átomos no serían diferentes y no habría isomería.

www.FreeLibros.com

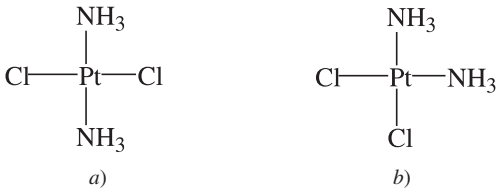


Figura 9-18

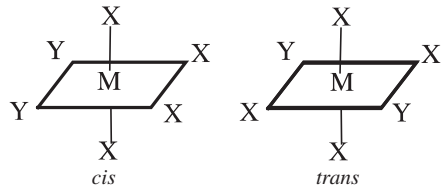


Figura 9-19

A los átomos idénticos adyacentes se les llama *cis*, como en las figuras 9-17*b*) y 9-18*b*). Cuando se oponen entre sí, los átomos idénticos se llaman *trans*, como en las figuras 9-17*c*) y 9-18*a*).

En los complejos octaédricos, con estructuras del tipo MX_4Y_2, pueden existir como isómeros geométricos. Los dos átomos (o grupos) Y pueden ocupar posiciones adyacentes, como en la figura 9-19*a*), o posiciones opuestas, como en la figura 9-19*b*). Sólo existen dos isómeros en este caso, porque sólo hay dos distancias diferentes entre los vértices de un octaedro regular. Las formas *cis* y *trans* del $Pt(NH_3)_2Cl_4$ son isómeros de este tipo. Hay posibilidades de isomería geométrica en otros tipos de fórmulas octaédricas, como MX_3Y_3, o complejos con más de dos distintas clases de ligantes.

Isomería óptica

La *isomería óptica* explica la existencia de moléculas que son imágenes especulares (no superponibles) entre sí; eso quiere decir que habrá pares de isómeros. Entre la importante categoría de los isómeros ópticos están los compuestos que contienen cuatro grupos diferentes, cada uno con un enlace sencillo a un átomo de carbono (figura 9-20), y los complejos octaédricos con tres distintas clases de ligantes o con varios ligantes multivalentes (figura 9-21).

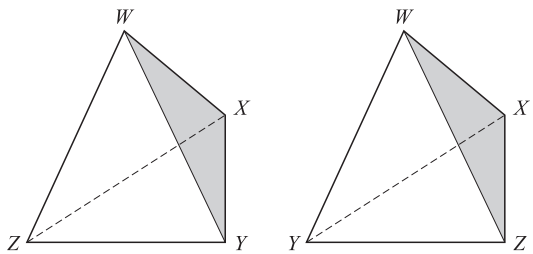


Figura 9-20

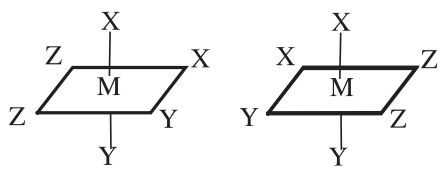


Figura 9-21

ENLACE METÁLICO

Se ha usado la teoría de los orbitales moleculares para explicar los enlaces en los cristales metálicos, como los de sodio puro o aluminio puro. Cada orbital molecular, en lugar de estar formado por unos pocos átomos, como en una molécula típica, debe abarcar todo el cristal (¡que podría tener 10^{20} átomos o más!). De acuerdo con la regla que establece que la cantidad de orbitales moleculares debe ser igual a la cantidad de orbitales atómicos combinados, todos esos orbitales moleculares deben tener energías tan cercanas en un diagrama de niveles de energías, que forman una banda continua de energías. Debido a este factor, esta teoría se llama *teoría de bandas*.

Imagine un trozo de sodio metálico. De sus 11 electrones, los 10 que forman el núcleo del neón están en torno a cada núcleo de Na y queda un electrón de cada átomo para llenar los orbitales moleculares que existen en todo el cristal. Si hubiera *N* átomos en el cristal, se podrían formar *N* orbitales moleculares usando un orbital 3*s* de cada uno. Aunque esos orbitales moleculares tienen cantidades variables de carácter de enlace y de no enlace, sus energías forman una banda continua 3*s*.

En los metales posteriores al grupo IA, se complica el panorama, porque se usan los orbitales *s* y *p* para formar la banda de orbitales moleculares, que entonces contiene muchos orbitales más que la cantidad de pares electrónicos

www.FreeLibros.com

disponibles. El criterio para que haya conductividad eléctrica, propiedad que se asocia con los metales, es que la banda de energía sólo esté parcialmente llena.

Un modelo alternativo simple, consistente con la teoría de bandas, es el concepto del *mar electrónico*, que se muestra, para el sodio, en la figura 9-22. Los círculos representan los iones sodio, que ocupan posiciones regulares en la red cristalina (los renglones segundo y cuarto de átomos están en un plano abajo de los renglones primero y tercero). El undécimo electrón de cada átomo se deslocaliza ampliamente, de modo que el espacio entre los iones sodio está lleno con un "mar electrónico" de densidad suficiente para mantener el cristal eléctricamente neutro. Los iones masivos vibran respecto a las posiciones en el mar de electrones, lo que los mantiene en su lugar de un modo parecido a las cerezas dentro de un recipiente con gelatina. Este modelo explica bien las propiedades excepcionales de los metales, como la conductividad eléctrica y la resistencia mecánica. En muchos metales, en especial los elementos de transición, el concepto se complica ya que algunos electrones participan en enlaces, además de la existencia de electrones deslocalizados.

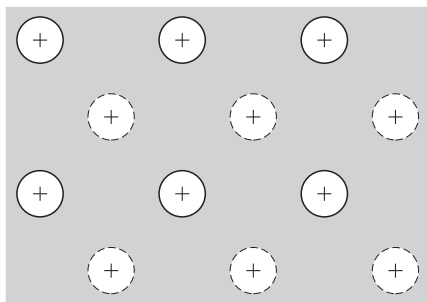


Figura 9-22

PROBLEMAS RESUELTOS

FÓRMULAS

9.1. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos: *a*) óxido de bario; *b*) cloruro de aluminio; *c*) fosfato de magnesio.

a) El bario tiene carga de +2 como ion, y la carga de un ion óxido es −2. Con uno de cada uno de los iones se obtiene la carga cero de un compuesto; la fórmula es BaO.

b) Como la carga del aluminio es +3, necesitará tres iones cloruro con −1 cada uno; por consiguiente, es $AlCl_3$.

c) Las cargas de los iones son +2 para el Mg y −3 para el fosfato. Se usa la cantidad mínima con 2 y 3 como factores comunes, y es 6. Eso quiere decir que se usan 3 iones magnesio y 2 iones fosfato, con lo que la fórmula resulta $Mg_3(PO_4)_2$.

9.2. Indique el nombre de los compuestos siguientes: *a*) Mg_3P_2; *b*) $Hg_2(NO_3)_2$; *c*) NH_4TcO_4.

a) Como los nombres de los compuestos binarios se basan en los iones que intervienen, este compuesto es *fosfuro de magnesio*. Recuerde que un ion negativo formado por un solo elemento tiene la terminación *-uro*, lo que explica la nomenclatura de P^{3+}.

b) Para dar nombre al (Hg_2) se necesita calcular la carga de cada ion mercurio. Como la carga total del $(NO_3)_2$ es −2, y hay dos iones mercurio, entonces cada ion mercurio debe ser +1. El nombre del compuesto es *nitrato de mercurio(I)* (antes, *nitrato mercurioso*).

c) Como la carga del ion amonio es +1, la del otro ion debe ser −1. La tabla periódica indica que el Tc está en el mismo grupo que el Mn; el Mn forma iones MnO_4^- (permanganato), lo que implica que el ion TcO_4^- debe manejarse de igual forma. El nombre del compuesto es *pertecneciato de amonio*.

www.FreeLibros.com

9.3. Determine las cargas de los iones complejos escritos en cursivas negritas:

a) $Na_2\boldsymbol{MnO_4}$	*b*) $H_4[\boldsymbol{Fe(CN)_6}]$	*c*) $NaCd_2\boldsymbol{P_3O_{10}}$	*d*) $Na_2\boldsymbol{B_4O_7}$
e) $Ca_3(\boldsymbol{CoF_6})_2$	*f*) $Mg_3(\boldsymbol{BO_3})_2$	*g*) $\boldsymbol{UO_2}Cl_2$	*h*) $(\boldsymbol{SbO})_2SO_4$

a) Como dos iones sodio tienen carga total +2, entonces el MnO_4 debe tener −2.

b) El ion entre corchetes debe balancear la carga de cuatro H^+; debe ser −4.

c) El ion debe compensar la carga de un ion Na^+ y dos Cd^{2+} (total +5). Entonces, la carga del ion es −5.

d) Como hay dos iones sodio (total +2), la carga del ion complejo debe ser −2.

e) Tres iones calcio equivalen a +6 en total. Cada uno de los dos iones complejos debe aportar −3.

f) Los tres iones Mg^{2+} (+6, total) requieren que cada complejo tenga carga −3.

g) La carga del ion complejo debe balancear los dos iones Cl^- y, en consecuencia, es +2.

h) Un solo sulfato tiene carga −2. Entonces, cada uno de los dos iones complejos debe tener carga +1.

9.4. La fórmula del pirofosfato de calcio es $Ca_2P_2O_7$. Determine las fórmulas del pirofosfato de sodio y del pirofosfato de hierro(III) (pirofosfato férrico).

Como el ion pirofosfato forma un compuesto con dos iones calcio con carga total +4, la carga del pirofosfato debe ser −4. Los compuestos indicados deben ser $Na_4P_2O_7$ y $Fe_4(P_2O_7)_3$.

9.5. Escriba fórmulas estructurales que cumplan con el octeto para: *a*) CH_4O; *b*) C_2H_3F; *c*) ion azida, N_3^-.

a) Más que usar los electrones de valencia, se examina la cantidad de enlaces que se forman. Cada hidrógeno sólo puede formar un enlace químico. Eso significa que no puede haber hidrógeno entre otros dos átomos. El carbono puede formar cuatro enlaces químicos y el oxígeno dos. La única estructura que satisface lo anterior es la de la figura 9-23.

b) Al saber que el carbono puede formar uno, dos o tres enlaces con otro carbono, examine la figura 9-24 y verifique que es la única estructura posible.

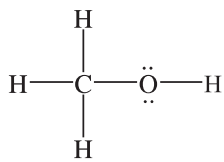


Figura 9-23

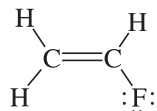
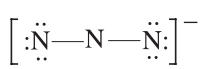


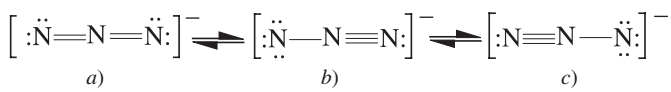
Figura 9-24

c) La cantidad total de electrones de valencia disponibles en el ion azida es 16 (5 de cada uno de los 3 átomos de N libres, más 1 debido a la carga iónica neta de −1). Con esta información se puede ver que no es posible una estructura lineal que no tenga enlaces múltiples (figura 9-25), porque no hay manera de usar todos los electrones. Sin embargo, puede haber enlaces múltiples entre los átomos, que permitan más de una estructura posible que satisfaga este conjunto de circunstancias, como se muestra en la figura 9-26.



Estructura incorrecta

Figura 9-25



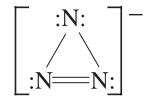
a) *b*) *c*)

Estructuras correctas

Figura 9-26

Se muestran dos estructuras de resonancia para el ion azida, con enlace triple [figura 9-26*b*) y *c*)], porque los dos átomos de nitrógeno terminales son iguales (como si se hiciera una rotación de 180° de la molécula). Es interesante que se

www.FreeLibros.com



Estructura incorrecta

Figura 9-27

puede proponer una estructura diferente basada en un anillo de tres miembros (figura 9-27). El problema con esta estructura es que los ángulos de 60° necesarios para cerrar el anillo confieren mucha tensión en los enlaces, para que la estructura sea estable, por lo que no es una alternativa posible.

9.6. Se determina experimentalmente que el ion azida es lineal, la distancia de los enlaces nitrógeno-nitrógeno adyacentes es igual a 116 pm. *a*) Evalúe la carga formal de cada átomo de nitrógeno, en cada una de las tres estructuras lineales que cumplen con el octeto de la figura 9-26. *b*) Indique cuál es la importancia relativa de las tres estructuras de resonancia.

a) En la estructura *a*) de la figura 9-26, se asigna al N central $\frac{1}{2}$ de los cuatro pares compartidos, es decir, cuatro electrones. Tal número es uno menos que la cantidad de electrones de valencia de un átomo de N libre; este átomo tiene una carga formal de +1. A cada N terminal se le asignan cuatro electrones no compartidos más $\frac{1}{2}$ de los dos pares compartidos, un total de seis electrones. La carga formal es −1. La carga neta del ion es −1, la suma de $2(-1) + 1$.

En las estructuras *b*) y *c*) de la figura 9-26, el N central vuelve a tener cuatro electrones asignados, con una carga formal resultante de +1. El N terminal con el enlace triple tiene 2 electrones más $\frac{1}{2}$ de 3 pares (un total de 5) con una carga formal de 0. El N terminal con un enlace sencillo tiene 6 más $\frac{1}{2}$ de 1 par (total = 7) con una carga formal de −2. La carga neta del ion es −1, la suma de +1 y −2.

b) La estructura *a*) es la más importante, porque no tiene carga formal de magnitud mayor que 1. Para la estructura *a*), la distancia del enlace N—N se calcula como (70 + 70) menos el acortamiento de 21 pm por el enlace doble, o sea 119 pm. La longitud observada es 116 pm.

9.7. El ion sulfato es tetraédrico, con cuatro distancias iguales S—O, de 149 pm. Dibuje una fórmula estructural razonable que concuerde con lo anterior.

Cada uno de los cinco átomos que intervienen pertenece al grupo VIA, por lo cual hay 30 electrones ($6e^-$ de cada átomo). Además hay dos electrones adicionales para que la carga iónica neta sea −2. Es posible colocar los 32 electrones de valencia en una estructura que cumpla con el octeto que sólo tenga enlaces sencillos. Hay dos objeciones a esta estructura (figura 9-28). La primera es que la distancia de enlace calculada, $r_S + r_O = 104 + 66 = 170$ pm, es muy grande. La segunda es que la carga formal calculada del azufre, +2, es muy alta. Sin embargo, esta estructura aparece mucho en los libros de texto. La lógica es que la corta longitud de enlace es el resultado de la fuerte atracción entre el azufre con +2 y los oxígenos con −1 (cargas formales).

Una estructura como la de la figura 9-29 asigna la carga formal cero al azufre, y −1 a cada uno de los oxígenos con enlace sencillo. El acortamiento de la longitud debido a la formación del enlace doble ayuda a explicar la corta distancia de enlace observada (149 pm, en lugar de 170 pm calculada). Naturalmente eso implica otras estructuras de resonancia (en total seis) con lugares alternados de los enlaces dobles. Para estructuras como ésta, con un nivel de valencia aumentado más allá del octeto, se considera en general que implican orbitales *d* del átomo central. Es la razón por la que los elementos de segundo periodo (C, N, O y F) no forman compuestos que requieran más de ocho electrones de valencia por átomo (el subnivel 2*d* simplemente no existe).

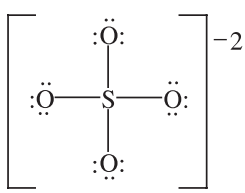


Figura 9-28

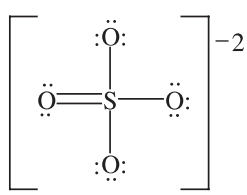


Figura 9-29

www.FreeLibros.com

9.8. Dibuje todas las estructuras de resonancia que cumplan con el octeto de *a*) benceno, C_6H_6, y *b*) naftaleno, $C_{10}H_8$. Se sabe que el benceno tiene geometría hexagonal y el esqueleto de carbonos del naftaleno está formado por dos hexágonos fusionados en el mismo plano.

a) Sólo hay una estructura que satisfaga el requisito de apareamiento de electrones y los preceptos que establece la regla del octeto. Esa estructura es un anillo formado por carbonos unidos con carbonos, formando un hexágono. Cada carbono está unido con 1 hidrógeno. Los enlaces restantes entre los átomos de carbono se colocan de modo que alternen enlaces sencillos y enlaces dobles. La figura 9-30 muestra las dos estructuras de resonancia posibles para este arreglo de átomos y enlaces.

La figura 9-31 muestra una notación abreviada para el anillo de benceno de la figura 9-30, donde cada uno de los ángulos representa un carbono con su(s) hidrógeno(s) asociado(s). Observe que se señalan los enlaces dobles alternados. Esta estructura indica que se trata de compuestos *aromáticos*. Los compuestos aromáticos se caracterizan por ser hidrocarburos que forman anillos con enlaces sencillos entre carbonos del anillo, alternando con enlaces dobles entre carbonos.

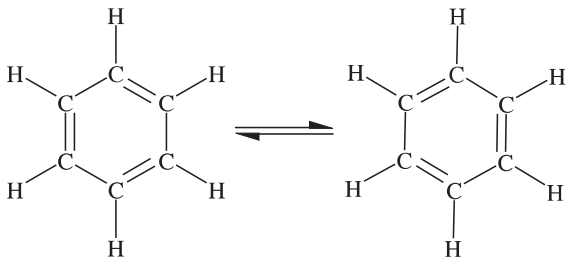


Figura 9-30

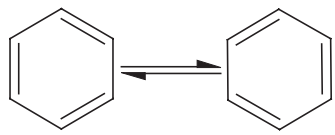


Figura 9-31

b) Como se ve en la figura 9-32, los dos carbonos donde la fusión de los anillos alcanzan la covalencia cuatro, sin unirse con hidrógeno. La notación abreviada se muestra en la figura 9-33. Como en otras notaciones de este tipo, hay un enlace C—H en cada uno de los lugares donde no se indican los cuatro enlaces por carbono.

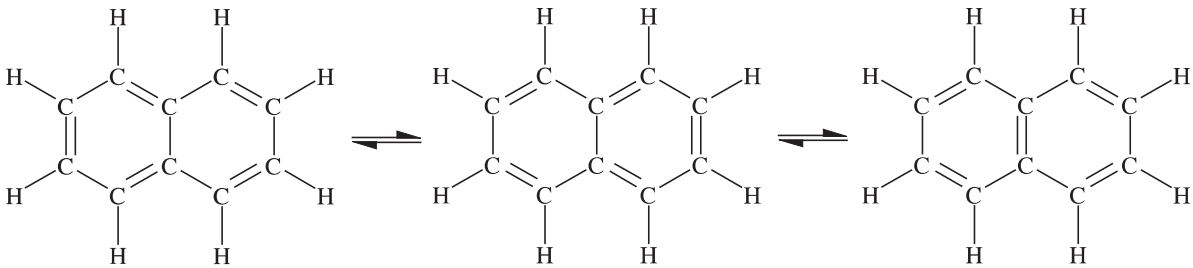


Figura 9-32

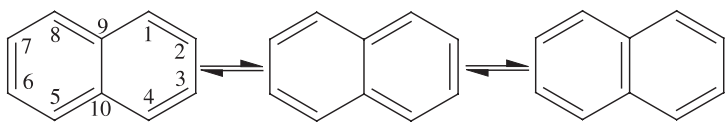
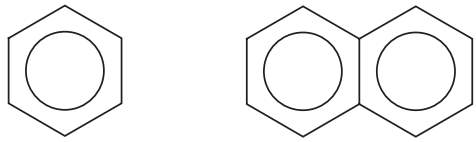


Figura 9-33

Hay otra forma de uso común para notación abreviada, cuando se trata de la estructura de benceno, naftaleno y otros compuestos aromáticos. Esa notación consiste en indicar que los electrones que forman el segundo enlace entre carbonos

www.FreeLibros.com

no están fijos entre dos carbonos específicos, sino que se mueven libremente dentro del anillo. La notación para indicar esos electrones *deslocalizados* es un círculo dentro de la estructura anular, como se muestra en la figura 9-34.



Benceno Naftaleno

Figura 9-34

PROPIEDADES DE LOS ENLACES

9.9. De acuerdo con los datos del problema 7.41, exprese la energía del enlace H—H, en kJ/mol.

La energía de enlace es la energía necesaria para disociar H_2 gaseoso en átomos separados.

$$H_2 \rightarrow 2H$$

Para esta reacción, ΔH es el doble de ΔH_f para 1 mol de H.

$$\Delta H = 2(218 \text{ kJ/mol}) = 436 \text{kJ/mol}$$

9.10. ¿Contiene suficientes datos la tabla 7-1 para evaluar la energía de enlace Br—Br?

No, la energía del Br aparece en la tabla con respecto al estado estándar para el Br_2, que es en estado líquido y no gaseoso. La energía de enlace es la energía necesaria para disociar moléculas individuales de Br_2 (gaseoso) en átomos individuales de Br.

9.11. Se midieron las entalpías de hidrogenación del etileno (C_2H_4) y del benceno (C_6H_6), todos los productos y reactivos estaban en estado gaseoso. Calcule la energía de resonancia del benceno.

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 \qquad \Delta H = -137\,\text{kJ}$$
$$C_6H_6 + 3H_2 \rightarrow C_6H_{12} \qquad \Delta H = -206\,\text{kJ}$$

Si el C_6H_6 tuviera tres enlaces aislados carbono-carbono, el valor de ΔH de hidrogenación sería cercana a tres veces el valor de ΔH de hidrogenación del C_2H_4, que tiene un enlace doble (–411 kJ/mol). El hecho de que la hidrogenación del benceno sea menos exotérmica que la calculada, 411 – 206 = 205 kJ/mol, quiere decir que el benceno se ha estabilizado por resonancia en una cantidad de 205 kJ/mol.

9.12. Calcule ΔH para la reacción:

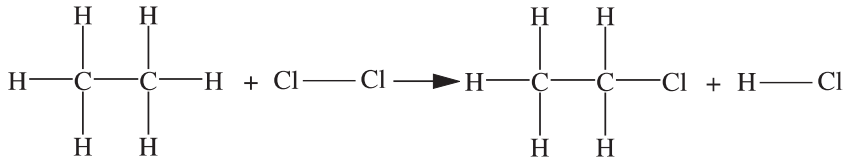
$$C_2H_6(g) + Cl_2(g) \rightarrow C_2H_5Cl(g) + HCl(g)$$

Las siguientes son energías de enlace promedio, en kJ/mol:

C—C	C—H	Cl—Cl	C—Cl	H—Cl
348	414	242	327	431

Como se proporcionan energías de enlace para trabajar este problema, primero se deben identificar todos los enlaces que intervienen, y si se rompen o se forman durante la reacción.

www.FreeLibros.com



Enlaces rotos		Enlaces formados	
C—H	414	C—C	327
Cl—Cl	242	H—Cl	431

Observe que la ruptura de enlaces es endotérmica ($+\Delta H$) y la formación de enlaces es exotérmica ($-\Delta H$); ΔH para la reacción se calcula con la suma algebraica: $+414 + 242 - 327 - 431 = -102$ kJ.

de acuerdo con las energías de enlace $= -102$ kJ/mol (estimada)
de acuerdo con los valores de $\Delta H_f^\circ = -113$ kJ/mol (exacta)

Hay una diferencia entre los dos cálculos. Las energías de enlace se calculan a partir de las energías (promedio) del enlace específico que se encuentre en muchos compuestos diferentes. Los cálculos de calores de formación son para la molécula en particular que se considera (la molécula completa). En realidad, la energía necesaria para romper un enlace depende de su localización en una molécula específica, porque su energía de enlace se determina por el ambiente donde se encuentra tal enlace. En otras palabras, la energía de enlace no sólo depende del enlace específico, sino también de la influencia de los enlaces y átomos en los alrededores que aporta la molécula donde se encuentra ese enlace.

9.13. El momento dipolar (μ) de LiH es 1.964×10^{-29} C · m, y la distancia interatómica entre Li y H en esta molécula es 159.6 pm. ¿Cuánto es, aproximadamente, el porcentaje de carácter iónico en el LiH?

Se calcula el momento dipolar hipotético del par de iones Li^+H^- 100% ionizados, con una separación de 159.6 pm; es decir, se supone que en cada núcleo hay una carga puntual.

$$\mu \text{ (hipotético)} = (1 \text{ carga electrónica}) \times (\text{separación})$$
$$= (1.602 \times 10^{-19}\,\text{C})(1.596 \times 10^{-10}\,\text{m}) = 2.557 \times 10^{-29}\,\text{C} \cdot \text{m}$$

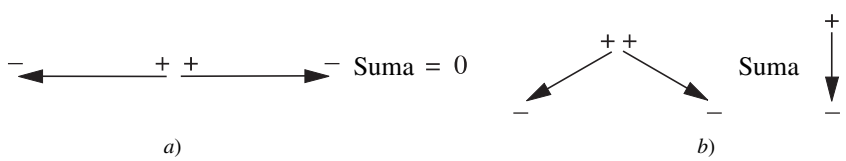
El *porcentaje de carácter iónico* aproximado es igual a 100% multiplicado por la fracción determinada por el momento dipolar real dividido entre el momento dipolar hipotético.

$$\text{Porcentaje de carácter iónico} = 100\% \times \frac{1.964 \times 10^{-29}\,\text{C} \cdot \text{m}}{2.557 \times 10^{-29}\,\text{C} \cdot \text{m}} = 76.8\% \text{ iónico}$$

9.14. Los momentos dipolares del SO_2 y el CO_2 son 5.37×10^{-30} C · m y cero, respectivamente. ¿Qué se puede decir de las formas de las dos moléculas?

El oxígeno es bastante más electronegativo que el azufre o el carbono. Cada enlace azufre-oxígeno y carbono-oxígeno debe ser polar, con una carga neta negativa en el oxígeno.

Como el CO_2 no tiene momento dipolar, los momentos de los dos enlaces C—O se deben anular exactamente. Eso sólo puede suceder si los dos enlaces están en una recta, como en la figura 9-35*a*). (El momento neto de la molécula es la suma vectorial de los momentos de los enlaces.) La existencia de un momento dipolar en el SO_2 debe explicarse porque la molécula no es lineal, sino angular, como en la figura 9-35*b*).



a) *b*)

Figura 9-35

www.FreeLibros.com

9.15. Mediante consideraciones de orbitales moleculares, explique por qué el oxígeno gaseoso es paramagnético. ¿Cuál es el orden de enlace en el O_2?

El átomo de oxígeno tiene la configuración $1s^2 2s^2 2p^4$ en su estado fundamental. Los electrones del primer nivel en los dos átomos de O_2, son internos y no se traslapan con otros electrones, los 12 electrones restantes (6 de cada átomo) llenarán los orbitales moleculares más bajos disponibles, como se muestra en la figura 9-36. El eje del enlace es el eje x. La configuración electrónica del O_2 es: $[He]\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_{px}^2\pi_{y,z}^4\pi_y^{*1}\pi_z^{*1}$.

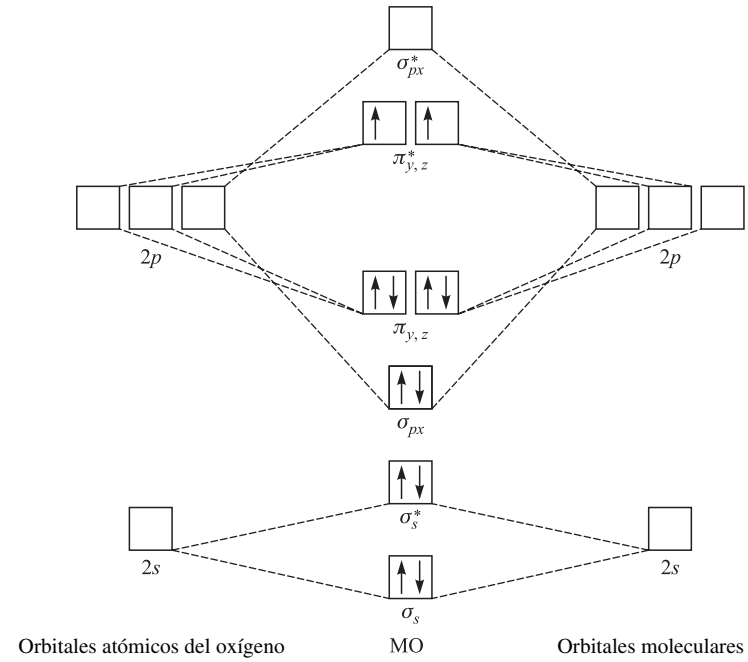


Figura 9-36 Los electrones se representan con flechas, los orbitales con cuadrados y se omiten los electrones del primer nivel. *Nota:* El diagrama de niveles energéticos no es relevante en las moléculas B_2 y C_2, en las que se invierte el orden de σ_{px} y de $\pi_{y,z}$.

Los dos últimos electrones entraron en los orbitales π^* de antienlace de la misma energía, uno en un orbital π_y^* y el otro en uno π_z^*, para maximizar el espín electrónico de acuerdo con la regla de Hund. Estos dos electrones desapareados indican que la molécula es paramagnética (OE = orbitales de enlace; OAE = orbitales de antienlace).

$$\text{Orden de enlace} = \frac{(\text{número de electrones en OE}) - (\text{número de electrones en OAE})}{2} = \frac{8-4}{2} = 2$$

9.16. Explique las observaciones que la longitud del enlace en N_2^+ es 2 pm mayor que en N_2, mientras que la longitud del enlace en NO^+ es 9 pm menor que en NO.

Se escriben las configuraciones electrónicas de las cuatro moléculas, de acuerdo con el principio de construcción.

N_2	$[He]\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_{p_x}^2\pi_{y,z}^4$
N_2^+	$[He]\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_{p_x}^2\pi_{y,z}^3$
NO	$[He]\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_{p_x}^2\pi_{y,z}^4\pi_{y,z}^{*1}$
NO^+	$[He]\ \sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_{p_x}^2\pi_{y,z}^4$

Los órdenes de enlace calculados son 3 para N_2 y $2\frac{1}{2}$ para N_2^+. Por consiguiente, N_2 posee un enlace más fuerte y debe tener menor longitud de enlace. Los órdenes de enlace calculados son $2\frac{1}{2}$ para NO y 3 para NO^+. El catión NO^+ posee la mayor fuerza de enlace y debe tener menor longitud de enlace. En contraste con la ionización de N_2, que implica

www.FreeLibros.com

la pérdida de un electrón del orbital *de enlace*, la ionización del NO implica la pérdida de un electrón de un orbital *de antienlace*.

9.17. Se examinaron, por difracción electrónica, dos sustancias con la misma fórmula molecular, C_4H_8O, en estado gaseoso. Se determinó que la distancia carbono-oxígeno en el compuesto A es 143 pm y, en el compuesto B, 124 pm. ¿Qué se puede decir acerca de las estructuras de estos dos compuestos?

En el compuesto A, la distancia de carbono-oxígeno es la suma de los radios covalentes de carbono y oxígeno, lo que indica que se trata de un enlace sencillo (77 pm + 66 pm = 143 pm).

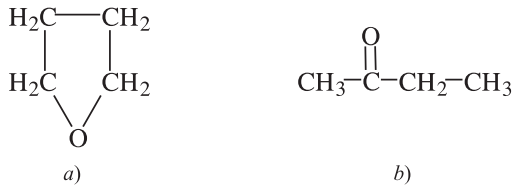


Figura 9-37

Entonces, el oxígeno no puede ser terminal. En la figura 9-37*a*) se muestra la estructura del compuesto heterocíclico tetrahidrofurano.

En el compuesto B, la distancia de carbono-oxígeno se acerca a la que se calcula para un enlace doble, 122 pm. Entonces el oxígeno debe ser terminal. Una estructura que se apega a estos datos es la de 2-butanona, en la figura 9-37*b*).

FORMA DE LAS MOLÉCULAS

9.18. Verifique el valor de $\Theta = 109°28'$ para los ángulos centrales en un tetraedro regular.

Una forma sencilla de trazar un tetraedro regular es seleccionar vértices alternos de un cubo y conectar cada uno de ellos con cada uno de los otros tres, como en la figura 9-38*a*). La figura 9-38*b*) muestra el triángulo *OAB*, determinado por el centro del cubo, *O*, que también es el centro del tetraedro, y dos vértices del tetraedro, *A* y *B*. Si *P* es el punto medio de *AB*, se observa, en el triángulo rectángulo *OPA*, que la relación matemática es la siguiente:

$$\tan\frac{\Theta}{2} = \frac{\overline{AP}}{\overline{OP}} = \frac{a\sqrt{2}/2}{a/2} = \sqrt{2} \qquad \frac{\Theta}{2} = 54°44' \qquad \Theta = 109°28'$$

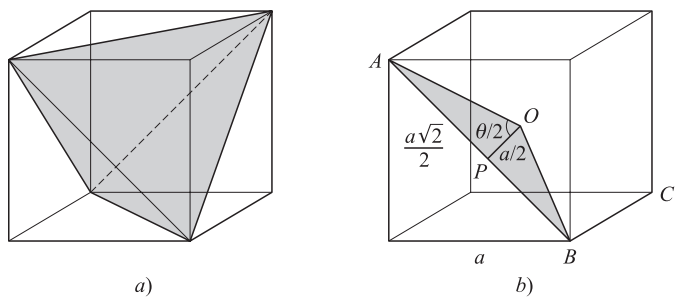


Figura 9-38

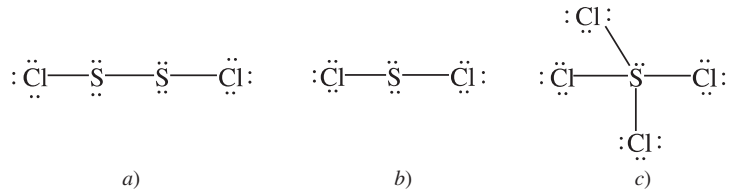
9.19. La distancia del enlace sencillo C—C es 154 pm. ¿Cuál es la distancia entre los carbonos terminales en el propano, C_3H_8? Suponga que los cuatro enlaces de cada átomo de carbono apuntan hacia los vértices de un tetraedro regular.

Con referencia a la figura 9-38*b*), se puede concebir a los dos átomos de carbono terminales como si estuvieran en *A* y *B*, y que el átomo central está en *O*. Entonces,

$$\overline{AB} = \overline{2AP} = 2\left(\overline{AO}\,\text{sen}\frac{\Theta}{2}\right) = 2(154\,\text{pm})(\text{sen}\,54°44') = 251\,\text{pm}$$

www.FreeLibros.com

9.20. El azufre y el cloro se combinan en varias proporciones y forman S_2Cl_2, SCl_2 y SCl_4. Dibuje las estructuras de Lewis de estas moléculas y describa sus formas usando la teoría de repulsión de pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV).



a) *b*) *c*)

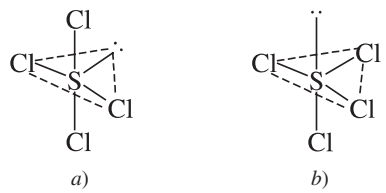
Figura 9-39

En S_2Cl_2, figura 9-39*a*), cada S tiene número RPECV = 4, por lo que cada ángulo de enlace Cl—S—S es aproximadamente 109.5°(quizá algo menor, por la repulsión adicional de los pares no compartidos de cada azufre) y la molécula no puede ser lineal o recta. Hay rotación libre en torno al enlace S—S, por lo que no hay una conformación fija de la molécula.

En SCl_2, la figura 9-39*b*) muestra que el átomo de S también tiene número RPECV = 4. El ángulo Cl—S—Cl es un poco menor que 109° y la molécula es angular.

En SCl_4, figura 9-39*c*), el número RPECV es 5, pero una de las posiciones tiene un par de electrones no compartido. Ese par no compartido debe ocupar una de las posiciones trigonales en la pirámide trigonal, figura 9-40*a*), donde hay dos ángulos par compartido-par no compartido de 90°, y no la posición axial *b*), que tiene tres ángulos par compartido-par no compartido de 90°.

La figura de líneas 9-40*a*) se llama "de sube y baja" o de "caballete", donde el grupo axial Cl—S—Cl representa una viga horizontal. *Nota:* El par no compartido dobla ligeramente a ese grupo.



a) *b*)

Figura 9-40

9.21. ¿Cuáles son los ángulos O—N—O en los iones nitrato, NO_3^{1-} y nitrito, NO_2^{1-}?

Sólo se necesita trazar una estructura de Lewis para deducir el número RPECV, que es 3 en los dos casos, para el N central. (En NO_3^{1-} hay tres vecinos unidos con enlaces σ y no hay pares no compartidos, y en NO_2^{1-} hay dos vecinos y un par no compartido, como se ve en la figura 9-41.) El ángulo de enlace es 120°, exactamente igual al que se encuentra en el nitrato, porque la resonancia hace que todos los ángulos sean iguales. En el ion nitrito es diferente, porque la repulsión del par no compartido por los pares de enlace es mayor que la repulsión entre, y hace que se acerquen entre sí. Es de esperarse que el ángulo sea ligeramente menor que 120° y sucede que es 115°.

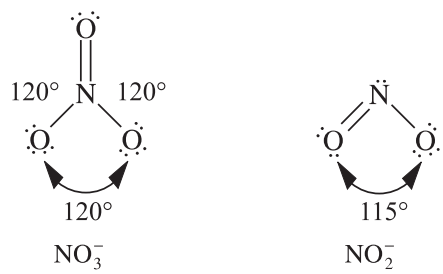


Figura 9-41

www.FreeLibros.com

9.22. La molécula de $POCl_3$ tiene la forma de un tetraedro irregular, con el átomo de P en el centro. Se determina que el ángulo de enlace Cl—P—Cl es 103.5°. Dé una explicación de la diferencia entre esta estructura y un tetraedro regular.

El número RPECV del átomo de P es 4, por lo que los ángulos de enlace teóricos son 109°28′. Sin embargo, la estructura de Lewis del $POCl_3$ muestra que hay un enlace doble entre P y O. (Se permite que P rebase la regla del octeto, por la disponibilidad de orbitales 3*d*.) La mayor densidad electrónica en el enlace P═O hace que la repulsión entre los enlaces P═O y P—Cl sea mayor que entre dos enlaces P—Cl. El ángulo Cl—P—Cl disminuye y el ángulo Cl—P═O aumenta.

9.23. La molécula de PCl_5 tiene la forma de bipirámide trigonal (figura 9-42) y la de IF_5 tiene la forma de una pirámide cuadrada (figura 9-43). Explique esta diferencia de formas.

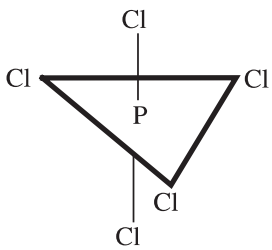


Figura 9-42

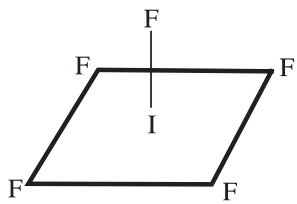


Figura 9-43

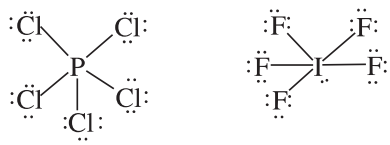


Figura 9-44

Las estructuras de Lewis de los compuestos con enlaces sencillos (figura 9-44) indican que el número RPECV es 5 en el PCl_5, para el cual se espera la estructura de bipirámide trigonal con ángulos de 90°, 120° y 180° (tabla 9-4). Sin embargo, el par no compartido en el yodo eleva su número RPECV a 6, por lo que los ángulos de enlace son 90°. La estructura de pirámide cuadrada del IF_5 se puede imaginar como la de un octaedro (figura 9-7) con el par no compartido dirigido al vértice abajo del plano horizontal indicado. A causa de la repulsión del par no compartido, se espera que el átomo de yodo esté un poco abajo del plano de la base de la pirámide.

9.24. ¿Cuál de los cuatro tipos de enlace C—C del naftaleno (figura 9-33) puede ser el más corto?

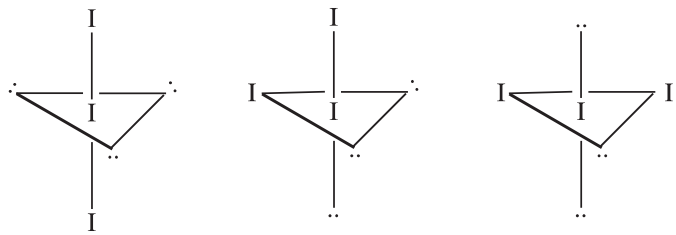
Las cuatro clases de enlaces carbono-carbono se representan con 1-2, 1-9, 2-3 y 9-10. (*Todos los demás enlaces carbono-carbono equivalen a uno de estos cuatro tipos. Por ejemplo, 6-7 equivale a 2-3, 7-8 equivale a 1-2, etc.*) El enlace con el mayor carácter de enlace doble debe ser el más corto. Entre las tres estructuras de resonancia de la figura 9-33, la frecuencia de enlaces dobles para los diversos tipos de enlace es la siguiente: 2 en *1-2* [en *a*) y *c*)], 1 en *1-9* [en *b*)], 1 en *2-3* [en *b*)] y 1 en *9-10* [en *c*)]. Es de esperarse que el enlace *1-2* tenga el máximo carácter de enlace doble y que sea el más corto. En forma experimental se confirma esta expectativa. Se ve que las cuatro clases de enlaces que se mencionaron al principio tienen longitudes respectivas de 136.5, 142.5, 140.4 y 139.3 pm.

Observe que el método de contar la cantidad de estructuras de resonancia que contienen un enlace doble entre cierto par de átomos de carbono es poco claro y no puede diferenciar entre los últimos tres tipos de enlace mencionados, cada uno de los cuales tiene un enlace doble sólo en una estructura de resonancia. Aun dentro del marco de la teoría limitada de resonancia, sería necesario conocer la contribución relativa de cada una de las dos estructuras equivalentes *a*) y *b*), y de la estructura *c*), no equivalente.

www.FreeLibros.com

9.25. ¿Cuál es la forma del ion yoduro triple, I_3^-?

La estructura de Lewis revela un número RPECV de 5 para el átomo de yodo central, dos vecinos enlazados y tres pares no compartidos. Para determinar cuáles vértices de la bipirámide trigonal están ocupados por los átomos de yodo terminales, se busca el arreglo que maximice los ángulos entre los pares no compartidos. El arreglo ideal, figura 9-45*a*), debe ser en el que todos los pares no compartidos están a 120°, porque cualquier otra alternativa [figuras 9-45*b*) y *c*)] tendría dos conjuntos de pares a 90°. Por lo anterior, los dos átomos de yodo terminales deben ocupar las posiciones axiales (180° entre sí), haciendo que la molécula sea lineal.



a) *b*) *c*)

Figura 9-45

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

9.26. Los compuestos solubles del ion complejo $[Co(NH_3)_3]^{3+}$ tienen un máximo de absorción de luz visible en 437 nm. *a*) ¿Cuál es el valor de Δ para este ion complejo, en cm^{-1}? *b*) ¿Cuál es el color de este ion en disolución? *c*) ¿Cuántos electrones desapareados se espera que tenga este ion si se considera que es de bajo espín, y cuántos si se considera que es de alto espín?

a)
$$\Delta = \left(\frac{1}{437\,\text{nm}}\right)\left(\frac{10^9\,\text{nm}}{10^2\,\text{cm}}\right) = 22\,900\,\text{cm}^{-1}$$

b) El color no sólo depende de las longitudes de onda del máximo de absorción, sino también de la forma de toda la banda de absorción y de la sensibilidad del ojo humano hacia los colores. Debido a estos factores no es absoluta la indicación del color a partir de los datos; sin embargo, se puede hacer una estimación razonable. La absorción, que tiene el máximo en la región azul-violeta del espectro, debería cubrir la mayor parte de la región azul y parte de la verde. El color del ion en disolución debe ser el complementario (el opuesto) de la luz absorbida; se espera que sea amarillo.

c) La configuración electrónica del Co^{3+} es $[Ar]3d^6$. El espín se debe a los electrones *d* desapareados. Para el bajo espín, los seis electrones *d* deberían aparearse en los tres orbitales t_{2g} y el espín sería cero. Para tener alto espín, los dos orbitales moleculares e_g también deberían estar disponibles (vea la figura 9-14). Cuatro de los orbitales disponibles estarían medio llenos (1 electrón en cada uno) y uno estaría lleno (1 par de electrones) para mantener la cantidad máxima de electrones desapareados, que en este caso es de cuatro. El valor de Δ es suficientemente grande para excluir el alto espín, y el ion es diamagnético.

9.27. Indique cuáles serán las propiedades magnéticas de: *a*) $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ y *b*) $[CoF_6]^{3-}$.

a) Este problema se puede resolver comparándolo con el problema 9.26. Para complejos análogos de dos miembros distintos del mismo grupo de la tabla periódica, Δ aumenta al incrementar el número atómico. Como Δ para $[Co(NH_3)_3]^{3+}$ ya es tan alto que el ion es de bajo espín, el ion $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ seguramente será de bajo espín y diamagnético (Δ observada = 34 000 cm^{-1}, por consiguiente, es diamagnético).

b) El F^- es un ligante de campo débil que tiende a formar complejos con bajo valor de Δ, por lo que es de esperarse que el ion sea de alto espín, con cuatro espines electrónicos paralelos, desapareados [compare con el problema 9-26*c*)]. El valor de Δ medido es 13 000 cm^{-1}, que es un valor bajo, por lo que el ion es paramagnético.

www.FreeLibros.com

ISOMERÍA

9.28. Escriba todas las fórmulas estructurales de los isómeros de C_4H_9Cl.

La composición molecular se parece a la del butano, C_4H_9, pero uno de los hidrógenos está sustituido por un cloro. La figura 9-15 proporciona un buen inicio, porque muestra los dos esqueletos de carbono del butano.

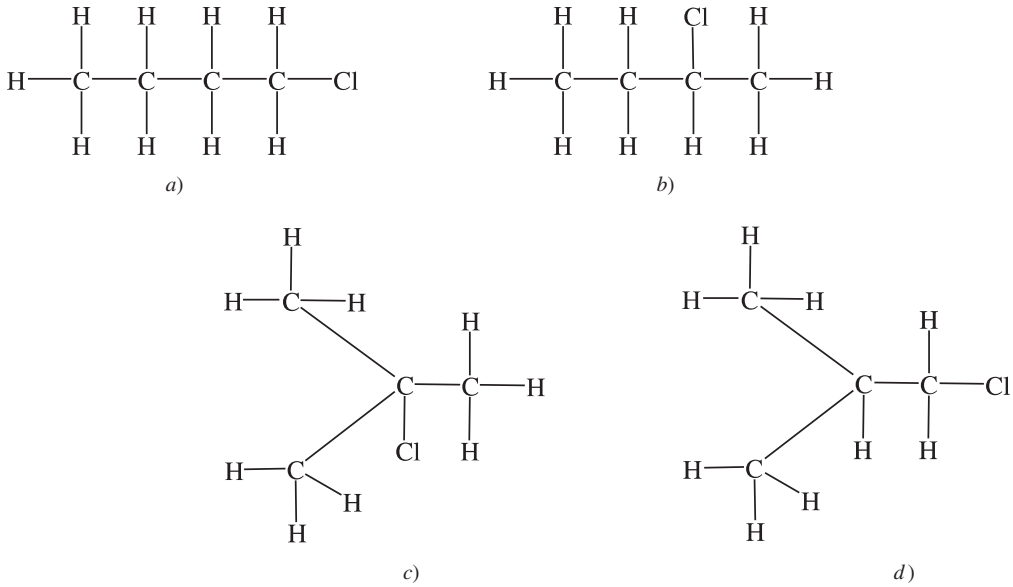


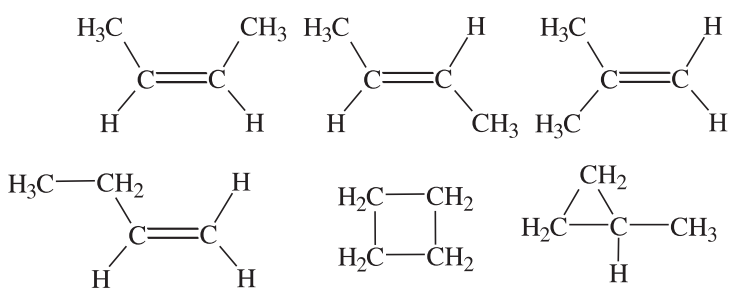
Figura 9-46

Observe que los dos carbonos terminales (de los extremos) del *n*-butano [figuras 9-46*a*) y *b*)] son idénticos y que los dos carbonos interiores también son idénticos. Si se hubiese sustituido un cloro en el carbono de la izquierda, sería igual que sustituirlo en el de la derecha, ya que girando 180° la molécula seguiría siendo *a*). El mismo concepto vale para los carbonos interiores: al sustituir como en *b*), o sustituir en el carbono interior del lado izquierdo, produce la misma molécula al girarla.

En el *iso*-butano [figuras 9-46*c*) y *d*)], un isómero *c*) tiene el Cl en el carbono del centro y sólo hay otro isómero más, *d*), porque los tres carbonos terminales son idénticos. Vale la pena notar que todos los enlaces entre carbonos son enlaces sencillos; eso quiere decir que, como hay rotación libre en torno a los enlaces sencillos, todos los hidrógenos unidos con determinado carbono terminal son idénticos. Debido a este factor, sustituir un H de un carbono terminal por un Cl es igual que sustituir en cualquier otro C terminal.

9.29. Escriba las fórmulas de todos los isómeros estructurales y geométricos de C_4H_8.

Si los cuatro carbonos están en fila, debe haber un enlace doble para satisfacer el requisito de que cada carbono tenga cuatro enlaces químicos. El enlace doble puede estar en el centro de la molécula o hacia un extremo. Si se halla en el centro, hay dos isómeros geométricos con distintas posiciones de los carbonos terminales en relación con el enlace doble. En el otro caso, hay dos isómeros estructurales que difieren en el grado de ramificación dentro del esqueleto de carbonos. Otras posibilidades son estructuras cíclicas.



www.FreeLibros.com

9.30. ¿Cuál de los isómeros de C_4H_9Cl de la figura 9-46 debe ser ópticamente activo?

El compuesto *b*) es el único que podría existir como formas isómeras ópticamente activas, porque es el único que tiene un átomo de carbono unido a cuatro grupos diferentes (el C unido con el C1). Todos los demás carbonos tienen dos hidrógenos o dos grupos metilo (—CH_3).

9.31. ¿Cuántos isómeros geométricos podría tener $[Rh(Py)_3Cl_3]$? La abreviatura *Py* representa al ligante piridina.

Una de las dos posibilidades, figura 9-47*a*), tiene los tres cloros que ocupan posiciones *cis* (adyacentes) entre sí en una cara del octaedro, y tres piridinas en la cara opuesta. La otra posibilidad, figura 9-47*b*), indica dos de los cloros se encuentran en posición *trans* (opuesta) entre sí y dos de las piridinas también son *trans* entre sí.

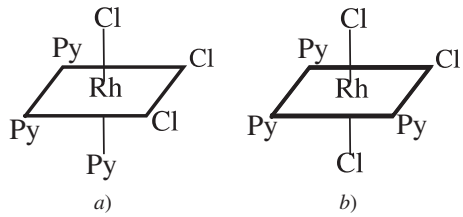


Figura 9-47

9.32. Algunos ligantes son multifuncionales; es decir, tienen dos átomos o más que se pueden unir con el átomo o ion metálico central. Cada sitio de unión ocupa un vértice diferente en la superficie de coordinación. Uno de esos ligantes es etilendiamina (se abrevia *en*). Los dos átomos que se enlazan son nitrógenos y los dos sitios de enlace deben ser *cis* entre sí, por la forma y el tamaño del ligante *en*. ¿Cuántos isómeros geométricos de $[Cr(en)_2Cl_2]^+$ deben existir?, y ¿cuál o cuáles isómeros podrían tener actividad óptica?

Existen dos isómeros geométricos, *cis* y *trans* (figura 9-48). Cada ligante *en* se puede representar con un arco que termina en dos sitios de enlace. Al trazar otros arreglos de arcos, manteniendo la posición de los cloros, se puede ver que *b*) es imagen especular de *a*) y son distintas; sin embargo, la imagen especular de *c*) es exactamente la misma estructura que *c*). En otras palabras, sólo los isómeros *cis* pueden ser ópticamente activos.

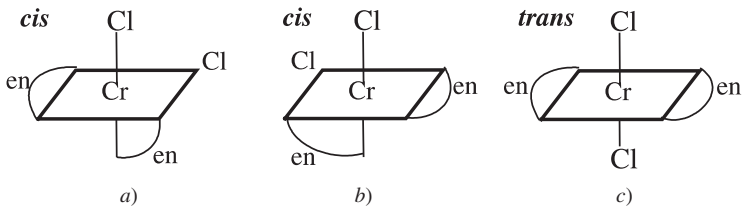


Figura 9-48

ENLACE METÁLICO

9.33. Explique por qué los metales suelen ser lustrosos (como espejos).

En el modelo de bandas hay un continuo de niveles de energía vacíos, no hay niveles discretos de energía. Esta situación permite que los cuantos de luz de todas las energías, dentro de un intervalo amplio de longitudes de onda, sean absorbidos por igual para que después los electrones que han tomado la energía vuelvan a emitir la luz cuando regresan a sus orbitales de estado fundamental. Éste es el mecanismo de la reflexión de luz de todas las frecuencias, al que se denomina "lustre".

9.34. Indique cómo difieren los metales del grupo II de los del grupo I en densidad, punto de fusión y resistencia mecánica.

En cualquier periodo determinado, los iones del grupo II son menores y entonces pueden acercarse más entre sí. Al mismo tiempo, en el mar electrónico hay doble cantidad de electrones. El mayor acercamiento y las interacciones elec-

www.FreeLibros.com

trostáticas mucho mayores entre los iones 2+ y el mar de gran densidad de carga negativa ocasionan mayor densidad y mucho mayor energía de enlace, lo cual a su vez causa puntos de fusión mucho más altos y mayor dureza. En realidad, al pasar del grupo I al grupo II aumenta la densidad en un factor aproximado de 2, y el punto de ebullición se incrementa en cientos de grados.

9.35. Los metales se sienten fríos al tacto, en comparación con otros materiales, porque son muy buenos conductores del calor. ¿Cómo se puede explicar la excepcional conductividad térmica?

En la mayor parte de los materiales, el calor se conduce mediante transferencia de movimiento vibratorio de un átomo a otro, desde el extremo caliente hacia el extremo más frío. En los metales, la energía térmica se transfiere principalmente por el movimiento de los electrones libres del mar electrónico, que tienen un gran movimiento.

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

FÓRMULAS

9.36. Determine las cargas de los grupos escritos en cursivas negritas, como el cloruro en el Na***Cl***.

a) Ca***C*$_2$*O*$_4$***; *b*) Ca(***C*$_7$*H*$_5$*O*$_3$***)$_2$ · 2H$_2$O; *c*) Mg$_3$(***AsO*$_3$***)$_2$; *d*) ***MoO***Cl$_3$; *e*) ***CrO*$_2$**F$_2$; *f*) ***PuO*$_2$**Br; *g*) (***PaO***)$_2$S$_3$

Resp. *a*) −2; *b*) −1; *c*) −3; *d*) +3; (*e*) +2; *f*) +1; (*g*) +3

9.37. Los compuestos de los metales pesados tienden a ser tóxicos y requieren manejarse con cuidado; algunos de ellos son los compuestos de plomo, talio, mercurio y bario. Escriba las fórmulas del bromuro, sulfuro, nitruro y carbonato de esos metales pesados. Los números de coordinación más comunes, de los metales que tienen más de uno, son Pb^{2+}, Tl^{+} y Hg^{2+}.

Resp. $PbBr_2$, PbS, Pb_3N_2, $PbCO_3$ TlBr, Tl_2S, Tl_3N, Tl_2CO_3
$HgBr_2$, HgS, Hg_3N_2, $HgCO_3$ $BaBr_2$, BaS, Ba_3N_2, $BaCO_3$

9.38. Escriba las fórmulas de los siguientes compuestos iónicos: *a*) hidruro de litio; *b*) bromato de calcio; *c*) óxido de cromo(II); *d*) perclorato de torio(IV); *e*) fosfato de níquel; *f*) sulfato de zinc.

Resp. *a*) LiH; *b*) $Ca(BrO_3)_2$; *c*) CrO; *d*) $Th(ClO_4)_4$; *e*) $Ni_3(PO_4)_2$; *f*) $ZnSO_4$

9.39. Escriba las fórmulas químicas de: *a*) nitrato de oro(III), nitrato de cobalto(II), nitrato de bismuto(V), nitrato de radio, nitrato de estaño(IV) y nitrato de arsénico(III). *b*) Escriba los compuestos con sulfito.

Resp. *a*) $Au(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_5$, $Ra(NO_3)_2$, $Sn(NO_3)_4$, $As(NO_3)_3$
b) $Au_2(SO_3)_3$, $CoSO_3$, $Bi_2(SO_3)_5$, $RaSO_3$, $Sn(SO_3)_2$, $As_2(SO_3)_3$

9.40. Indique el nombre de los compuestos siguientes: *a*) $Al(NO_3)_3$; *b*) $Al(NO_2)_3$; *c*) AlN; *d*) $Al_2(SO_4)_3$; *e*) $Al_2(SO_3)_3$; *f*) Al_2S_3; *g*) Sb_2S_3; *h*) Sb_2S_5

Resp. *a*) nitrato de aluminio; *b*) nitrito de aluminio; *c*) nitruro de aluminio; *d*) sulfato de aluminio; *e*) sulfito de aluminio; *f*) sulfuro de aluminio; *g*) sulfuro de antimonio(III); *h*) sulfuro de antimonio(V).

9.41. Escriba las fórmulas químicas de: *a*) sulfato cúprico; *b*) fluoruro estanoso; *c*) cloruro plumboso; *d*) yoduro férrico; *e*) nitrato áurico; *f*) sulfuro mercúrico.

Resp. *a*) CuS; *b*) SnF_2; *c*) $PbCl_2$; *d*) FeI_3; *e*) $Au(NO_3)_3$; *f*) HgS

9.42. Indique el nombre de los compuestos siguientes: *a*) $Mg(IO)_2$; *b*) $Fe_2(SO_4)_3$; *c*) $CaMNO_4$; *d*) $KReO_4$; *e*) $CaWO_4$; *f*) $CoCO_3$

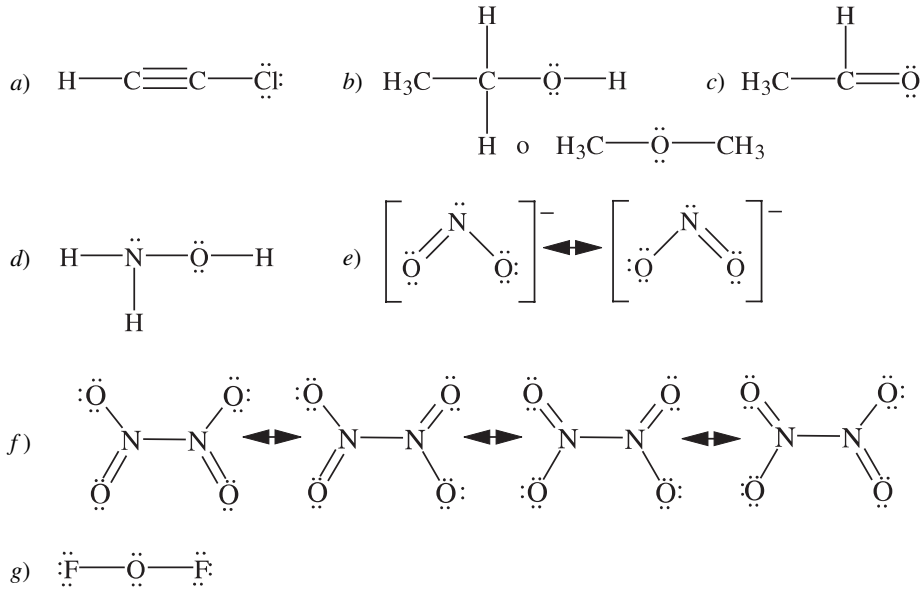
Resp. *a*) Hipoyodito de magnesio; *b*) sulfato de hierro(III) o sulfato férrico; *c*) manganato de calcio; *d*) perrenato de potasio; *e*) tungstato de calcio; *f*) carbonato de cobalto(II).

9.43. La fórmula del arseniato de potasio es K_3AsO_4. La fórmula del ferrocianuro de potasio, cuyo nombre sistemático es hexacianoferrato(II) de potasio, es $K_4Fe(CN)_6$. Escriba las fórmulas de: *a*) arseniato de calcio; *b*) arseniato de hierro(III); *c*) ferrocianuro de bario; *d*) ferrocianuro de aluminio.

Resp. *a*) $Ca_3(AsO_4)_2$; *b*) $FeAsO_4$; *c*) $Ba_2Fe(CN)_6$; *d*) $Al_4[Fe(CN)_6]_3$

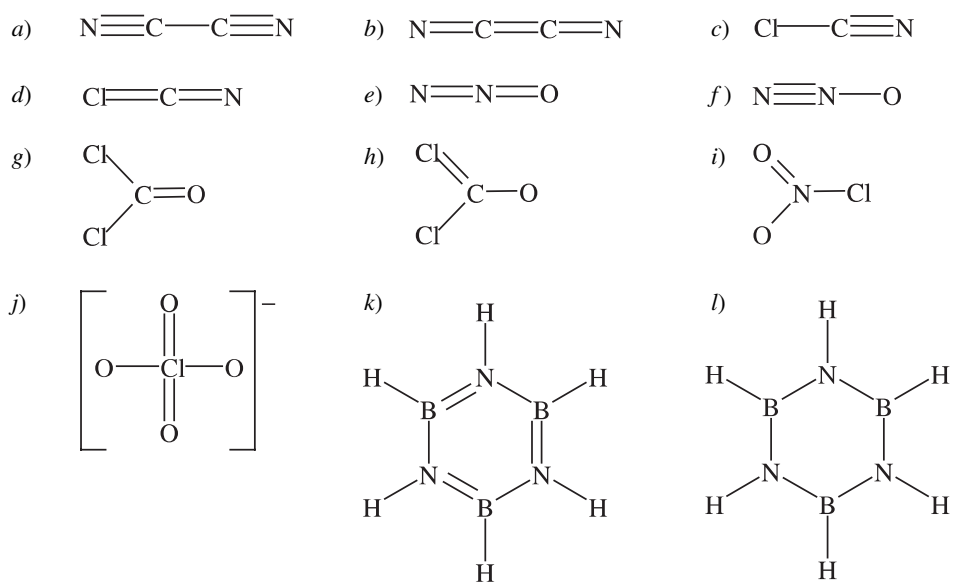
9.44. Dibuje estructuras de Lewis para cada uno de los compuestos siguientes: *a*) C_2HCl; *b*) C_2H_6O; *c*) C_2H_4O; *d*) NH_3O; *e*) NO_2^- (ambos O terminales); *f*) N_2O_4 (todos los O terminales); *g*) OF_2

www.FreeLibros.com



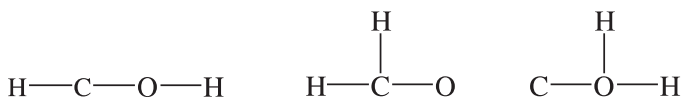
Resp. Observe que no todas tienen estructuras de resonancia.

9.45. Complete las estructuras siguientes, agregando pares de electrones no compartidos donde sea necesario. A continuación evalúe las cargas formales.



Resp. *a*) todos cero; *b*) +1 en un N (que no tiene el octeto), −1 en el otro; *c*) todos cero; *d*) +1 en Cl, −1 en N; *e*) −1 en N terminal, +1 en N central; *f*) +1 en N central, −1 en O; *g*) todos cero; *h*) +1 en Cl con enlace doble; −1 en O; *i*) +1 en N, −1 en O con enlace sencillo; *j*) +1 en Cl, −1 en O con enlace sencillo; *k*) +1 en cada N, −1 en cada B; *l*) todos cero.

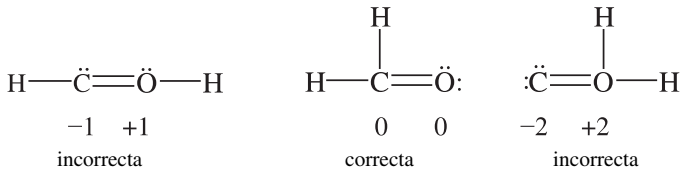
9.46. La fórmula del formaldehído es CH_2O; se podrían dibujar tres estructuras de Lewis, a partir de los siguientes esqueletos:



www.FreeLibros.com

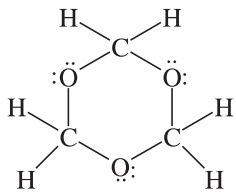
Hay 12 electrones de valencia, de los cuales seis se usan en los enlaces de cada uno de los esqueletos anteriores. Use los otros seis para completar los octetos en torno a C y a O; determine las cargas formales e indique cuál estructura es la correcta.

Resp.

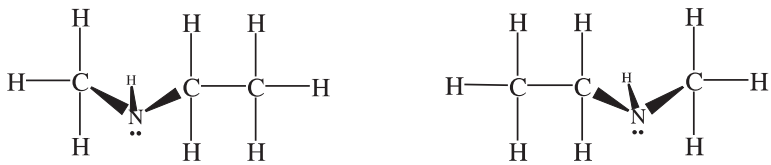


9.47. Tres moléculas de formaldehído se pueden condensar en una molécula cíclica. Dibuje la estructura de Lewis de la molécula. *Sugerencia:* Los átomos de C y de O se alternan.

Resp.

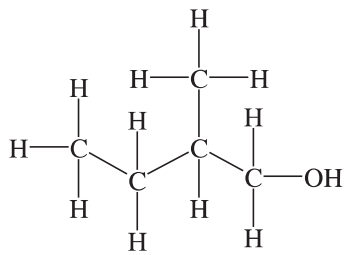


9.48. ¿Representan isómeros las dos estructuras que aparecen abajo? Si no es así ¿por qué? Si son isómeros ¿de qué clase es su isomería?



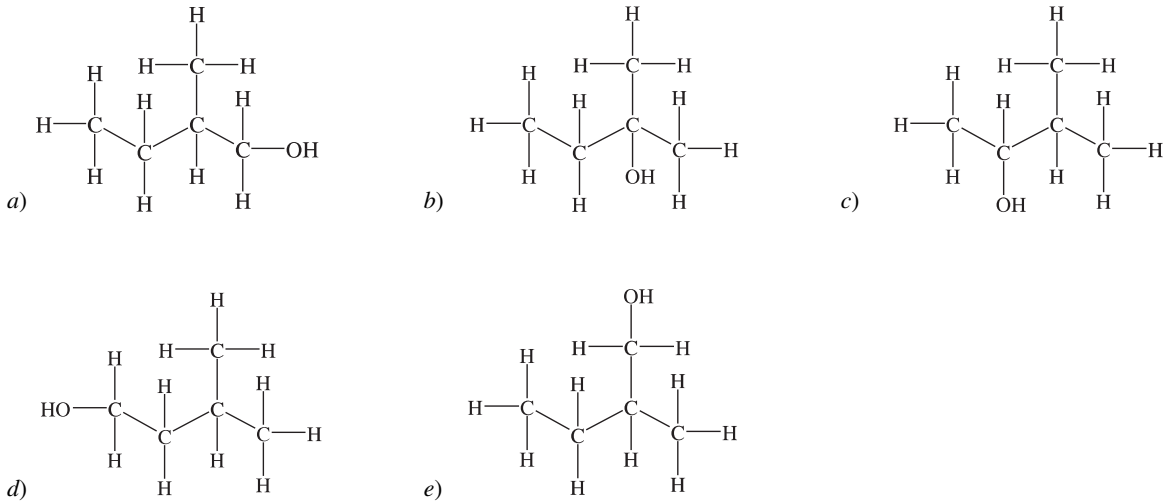
Resp. No, la estructura de la derecha es la misma que la de la izquierda girada 180°.

9.49. ¿Cuáles son los isómeros de este compuesto? Mantenga el mismo esqueleto de carbonos.



Resp. Se pueden dibujar cinco figuras, incluyendo la de arriba, que se muestran a continuación. Observe que el cambio de posición del OH en cada uno de los carbonos no siempre conduce a distintos isómeros; *a*) y *e*) son la misma estructura.

www.FreeLibros.com



9.50. De los isómeros del compuesto en la pregunta anterior, ¿cuál o cuáles son ópticamente activos?

Resp. Sólo los carbonos que tienen cuatro grupos distintos unidos a ellos tienen actividad óptica. Sólo la estructura *c*) cumple con el requisito.

PROPIEDADES DE LOS ENLACES

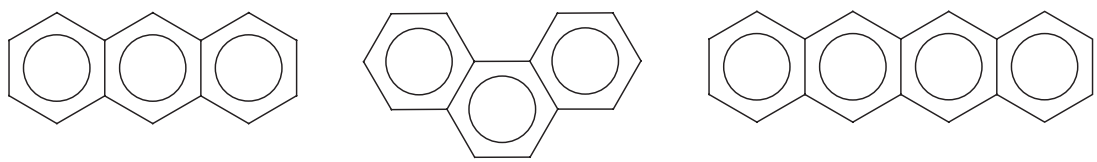
9.51. La distancia cloro-oxígeno en el ClO_4^- es 144 pm. ¿Qué se puede concluir acerca de las estructuras de enlace de valencia para este ion?

Resp. Como la longitud del enlace sencillo Cl—O estimada con la tabla 9-2 es 165 pm, debe haber un apreciable carácter de enlace doble en los enlaces.

9.52. El número RPECV del fósforo es 4 en PH_3. Sin embargo, los ángulos de enlace no son 109°28′, del ángulo tetraédrico. Explique por qué.

Resp. El par electrónico no compartido en el fósforo tiende a comprimir el ángulo.

9.53. ¿Cuántas estructuras de resonancia se pueden dibujar para cada uno de los siguientes hidrocarburos aromáticos?



a) Antraceno *b*) Fenantreno *c*) Naftaceno

Resp. *a*) 4; *b*) 5; *c*) 5

9.54. La estructura del 1,3-butadieno es $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$. La distancia entre los átomos centrales de carbono es 146 pm. Comente lo adecuado de la estructura asignada.

Resp. La longitud de enlace esperada es $77 + 77 = 154$ pm para un enlace puramente sencillo. Debe haber estructuras de resonancia que no cumplan con el octeto que implican enlaces dobles entre los carbonos centrales, como por ejemplo

$$^{+}CH_2{-}CH{=}CH{-}\ddot{C}H_2^{-}$$

www.FreeLibros.com

9.55. La energía promedio del enlace C—C es 347 kJ/mol. ¿Qué energía se esperaría para el enlace Si—Si y por qué?

Resp. Como el Si es un átomo mucho mayor que el C, habrá menos traslapo de orbitales (se comparten menos los electrones) y probablemente la energía de enlace sea menor que 300 kJ/mol.

9.56. La energía promedio del enlace C—Cl es 330 kJ/mol. ¿Cuál se esperaría para el enlace sencillo C—N, y por qué?

Resp. El átomo de cloro es bastante más grande que el de nitrógeno y tiene una carga nuclear mucho mayor; eso hace que la energía del enlace C—N muy probablemente sea menor que 330 kJ/mol. El promedio para la energía del enlace C—N es 300 kJ/mol.

9.57. *a*) ¿Cuáles son los órdenes de enlace en CN^-, CN y CN^+? *b*) ¿Cuál de esas especies debe tener la longitud mínima de enlace?

Resp. *a*) CN^-, 3; CN, $2\frac{1}{2}$; CN^+, 2; *b*) CN^-

9.58. Además del oxígeno, O_2 ¿cuál o cuáles moléculas diatómicas homonucleares de elementos del segundo periodo deben ser paramagnéticas?

Resp. Boro, B_2

9.59. Suponiendo que los elementos del segundo periodo puedan formar moléculas diatómicas homonucleares, ¿qué moléculas diatómicas deben tener orden de enlace cero?

Resp. Be_2, Ne_2

9.60. En ocasiones, los momentos dipolares se expresan en *debyes*, donde

$$1 \text{ debye} = 10^{-18} \text{ (ues de carga)} \times \text{cm}$$

La unidad electrostática (ues) de carga se define como $1\ C = 2.998 \times 10^9$ ues. ¿Cuál es el valor de 1 debye en unidades SI?

Resp. $3.336 \times 10^{-30}\ C \cdot m$

9.61. ¿Dónde se localizan, en el espacio, los seis electrones del benceno que se representan normalmente con un anillo dentro de un hexágono?

Resp. Los seis electrones ocupan orbitales moleculares, que se forman por la combinación de orbitales *p* perpendiculares al plano de la molécula. Se puede representar la densidad electrónica con dos nubes circulares idénticas, una arriba y una abajo del plano de la molécula.

9.62. Si se quitara un hidrógeno del benceno para sustituirlo por un cloro (o cualquier otra entidad con un enlace sencillo), ¿dónde estaría ubicado el cloro con respecto al plano de la molécula?

Resp. El cloro estaría en el mismo plano de la molécula.

9.63. El momento dipolar de HBr es $2.6 \times 10^{-30}\ C \cdot m$ y la distancia entre los átomos es 141 pm. ¿Cuál es el porcentaje de carácter iónico de HBr?

Resp. 11.5%

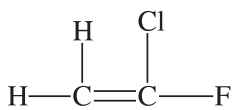
9.64. Los momentos dipolares de NH_3, AsH_3 y BF_3 son: (4.97, 0.60 y 0.00) $\times 10^{-30}\ C \cdot m$, respectivamente. ¿Qué se puede deducir acerca de las formas de esas moléculas?

Resp. Las moléculas de NH_3 y AsH_3 son piramidales, y la de BF_3 es plana. Es imposible deducir algo acerca de la altura relativa de las pirámides de NH_3 y AsH_3 sólo a partir de los momentos dipolares, porque las electronegatividades del nitrógeno y el arsénico son diferentes.

9.65. La distancia del enlace As—Cl en $AsCl_3$ es 217 pm. Estime el radio del enlace sencillo de As.

Resp. 118 pm

9.66. Indique cuál será la longitud de enlace entre carbono y flúor en 1-cloro-1-fluoroetileno (vea la tabla 9-2) e indique si es probable que haya variación respecto a sus cálculos.



www.FreeLibros.com

Resp. La longitud de enlace calculada es 141 pm; sin embargo, la presencia del grupo C═C y del cloro tenderá a afectar este cálculo. El flúor y el cloro son bastante electronegativos en comparación con el carbono y forman centros negativos que tienden a repelerse.

9.67. La energía del enlace doble carbono-carbono en C_2H_4 es 615 kJ/mol y la energía del enlace sencillo carbono-carbono en C_2H_6 es 347 kJ/mol. ¿Por qué la energía del enlace doble es apreciablemente menor que el doble de la energía del enlace sencillo?

Resp. El orbital σ tiene mayor traslapo electrónico entre los átomos, porque los orbitales atómicos que lo forman se dirigen uno hacia el otro, mientras que los orbitales p que forman el orbital π son perpendiculares al eje internuclear y sólo tienen traslapo lateral.

9.68. Estime ΔH para la reacción:

$$C_2H_5Cl(g) \rightarrow HCl(g) + C_2H_4(g)$$

a partir de las siguientes energías de enlace, en kJ/mol:

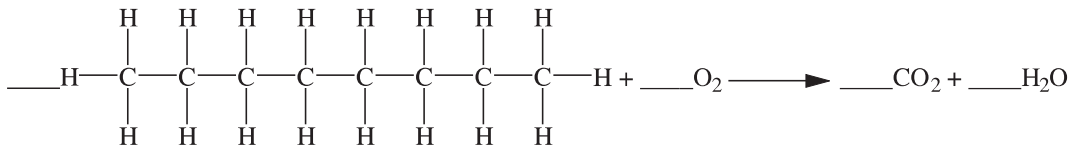
C—C	C—H	Cl—Cl	C—Cl	H—Cl	C═C
346	413	242	339	432	602

Resp. –64 kJ

9.69. Estime la energía del enlace F—F, si ΔH_f° de HF(g) es –271 kJ/mol. Las energías de enlace son: H—F = 565 kJ/mol y H—H = 435 kJ/mol.

Resp. 153 kJ/mol

9.70. Use las energías de enlace para calcular la energía que interviene cuando se quema 1 mol de octano, uno de los componentes de la gasolina (primero balancee la reacción).



Las energías de enlace, en kJ/mol, son: C—C (346), C—H (413), C═O (732), C—O (358), O═O (498) y H—O (463).

Resp. –3 965 kJ/mol de octano (reacción exotérmica)

9.71. El etanol, C_2H_5OH, forma parte de los líquidos que caramelizan al azúcar sobre la *crème brûlée*. Calcule la cantidad de energía implicada en la combustión de un mol de etanol, usando las energías de enlace del problema 9.70.

Resp. –980 kJ/mol de C_2H_5OH (reacción exotérmica)

FORMA DE LAS MOLÉCULAS

9.72. Se ha determinado que la distancia entre platino y cloro es 232 pm en varios compuestos cristalinos. Si se aplica ese valor a los dos compuestos de la figura 9-18, ¿cuál es la distancia Cl—Cl en: *a*) la estructura *a*); *b*) la estructura *b*)?

Resp. *a)* 464 pm; *b*) 328 pm

9.73. ¿Cuál es la longitud de una molécula de un polímero que contiene 1 001 átomos de carbono unidos con enlace sencillos en una línea, si la molécula se pudiera estirar hasta su longitud máxima y mantener al mismo tiempo los ángulos tetraédricos normales entre cada grupo C—C—C?

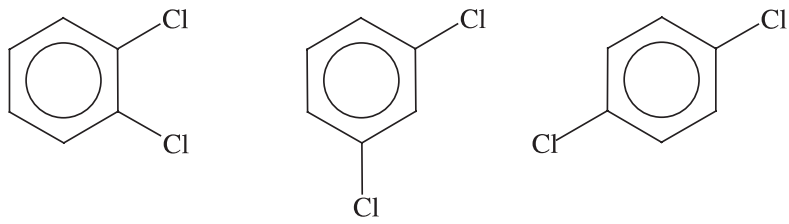
Resp. 126 nm o bien 1 260 Å

9.74. Un virus de vegetales se examinó con el microscopio electrónico y se observó que está formado por partículas cilíndricas uniformes de 15.0 nm de diámetro y 300 nm de longitud. El volumen específico del virus es 0.73 cm^3/g. Si se considera que la partícula viral es una molécula, ¿cuál es su masa molar?

Resp. 4.4×10^7 g/mol

www.FreeLibros.com

9.75. Suponga que los radios covalentes del enlace C—Cl son aditivos, ¿cuál es la distancia Cl—Cl en cada uno de los tres diclorobencenos (figura 9-49)? Suponga que el anillo es un hexágono regular, y que cada enlace C—Cl está en una línea que pasa por el centro del hexágono. La distancia entre carbonos adyacentes es 140 pm.



a) *b*) *c*)

Figura 9-49

Resp. *a*) 316 pm; *b*) 547 pm; *c*) 632 pm

9.76. Estime la longitud y el ancho del esqueleto de carbonos del antraceno, problema 9-53*a*). Suponga anillos hexagonales con distancias C—C iguales, de 140 pm.

Resp. 730 pm de longitud y 280 pm de ancho

9.77. La molécula de BBr_3 es plana, simétrica, con enlaces B—Br a 120° entre sí. La distancia entre los átomos de Br es de 324 pm. Con estos datos, y dado que el radio covalente del Br es 114 pm, estime el radio covalente del boro. Suponga que todos los enlaces son sencillos.

Resp. 73 pm

9.78. ¿Cuál es el número RPECV de los átomos centrales de cada una de las especies siguientes? (*Sugerencia:* Dibuje primero las estructuras de Lewis.) *a*) SO_2; *b*) SO_3; *c*) SO_3^{2-}; *d*) SO_4^{2-}; *e*) SF_6; *f*) S_3^{2-}

Resp. *a*) 3; *b*) 3; *c*) 4; *d*) 4; *e*) 6; *f*) 4

9.79. ¿Cuáles son los ángulos de enlace en cada una de las especies en el problema 9.78?

Resp. *a*) un poco menor que 120°; *b*) 120°; *c*) un poco menor que 109°28′; *d*) 109°28′; *e*) 90°; *f*) un poco menor que 109°28′

9.80. Indique el número RPECV, la forma general y los ángulos de enlace para cada una de las especies siguientes: *a*) XeF_4; *b*) XeO_3; *c*) XeF_2

Resp. *a*) Número RPECV 6, cuadrada plana, 90°; *b*) número RPECV 4, pirámide trigonal con un par no compartido en el ápice, un poco menor que 109°28′; *c*) número RPECV 5, lineal, 180°

9.81. ¿Cuál de las moléculas o iones siguientes es o son rectas (es decir, con ángulos de enlace de 180°)? *a*) OF_2; *b*) HCN; *c*) H_2S; *d*) CO_2; *e*) IF_2^-

Resp. *b*), *d*) y *e*)

9.82. ¿Cuál o cuáles de las moléculas o iones siguientes son angulares? *a*) $BeCl_2$; *b*) HOCl; *c*) HO_2^-; *d*) NH_2^-; *e*) N_3^-

Resp. *b*), *c*) y *d*)

9.83. ¿Cuál o cuáles de las siguientes moléculas es o son planas (todos los átomos en un plano)? *a*) BF_3; *b*) XeO_4; *c*) NO_3^-; *d*) C_2H_2; *e*) HN_3

Resp. *a*), *c*), *d*), *e*), *d*) es lineal, y *e*) está doblada en el extremo del H

9.84. ¿Cuáles de las siguientes moléculas o iones se espera tengan un momento dipolar? *a*) CH_2Cl_2; *b*) *cis*-$C_2H_2Cl_2$; *c*) *trans*-$C_2H_2Cl_2$; *d*) CH_2CCl_2; *e*) SF_4; *f*) XeF_4; *g*) C_2F_4; *h*) H_2SO_4; *i*) NH_4^+; *j*) N_2H_4; *k*) NCl_3

Resp. *a*); *b*); *d*); *e*); *h*); *k*)

www.FreeLibros.com

9.85. Sin tener en cuenta los átomos de hidrógeno, ¿cuáles de las moléculas o iones siguientes se espera que sean planas? *a*) $CH_3CHCHCl$; *b*) HNO_3; *c*) $H_2PO_4^-$; *d*) $SOCl_2$; *e*) C_6H_5OH

Resp. *a*), *b*) y *e*)

COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

9.86. Indique los nombres de los siguientes compuestos (en = etilendiamina; Py = piridina).

a) $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ *b*) $[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ *c*) $[Pt(Py)_4][PtCl_4]$
d) $K_2[NiF_6]$ *e*) $K_3[Fe(CN)_5CO]$ *f*) $CsTeF_5$

Resp. *a*) sulfato de pentaamminobromocobalto(III)

b) cloruro de diclorobis(etilendiamina)cromo(III)

c) tetracloroplatinato(II) de tetrapiridinaplatino(II)

d) hexafluoroniquelato(IV) de potasio

e) carbonilpentacianoferrato(II) de potasio

f) pentafluorotelurato(IV) de cesio

9.87. Escriba las fórmulas de los compuestos siguientes usando corchetes para encerrar el ion complejo.

a) nitrato de triaminobromoplatino(II); *b*) diclorobis(etilendiamina)cobalto(II) monohidratado; *c*) bromuro de pentaaminosulfatocobalto(III); *d*) hexafluoroplatinato(IV) de potasio; *e*) cloruro de tetraaquadibromocromo(III), *f*) heptafluorozirconato(IV) de amonio

Resp. *a*) $[Pt(NH_3)_3Br]NO_3$; *b*) $[Co(en)_2Cl_2] \cdot H_2O$; *c*) $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ *d*) $K_2[PtF_6]$;
e) $[Cr(H_2O)_4Br_2]Cl$; *f*) $(NH_4)_3[ZrF_7]$

9.88. Si se considera que Δ para $IrCl_6^{3-}$ es 27 600 cm^{-1}, *a*) ¿cuál es la longitud de onda de absorción máxima? *b*) ¿Qué puede decir acerca del comportamiento magnético de ese ion?

Resp. *a*) 362 nm; *b*) es diamagnético

9.89. *a*) ¿Cuál es la cantidad máxima de electrones desapareados en un complejo octaédrico de alto espín que podría tener la primera serie de transición en el estado fundamental? *b*) ¿Qué elementos de primera transición podrían tener ese máximo? Indique los estados de oxidación.

Resp. *a*) 5; *b*) Mn(II) y Fe(III)

9.90. Si un metal de la primera serie de transición tiene una configuración d^n (en su estado de oxidación relevante) y forma un complejo octaédrico, ¿para qué valores de i podrían diferenciar sólo las propiedades magnéticas entre ligantes de campo fuerte y de campo débil?

Resp. 4, 5, 6 y 7

9.91. Tanto $[Fe(CN)_6]^{4-}$ como $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ son incoloros en disoluciones diluidas. El primer ion es de bajo espín y el segundo es de alto espín. *a*) ¿Cuántos electrones desapareados tiene cada uno de esos iones? *b*) En vista de la aparente diferencia significativa en sus valores de Δ, ¿por qué ambos iones carecen de color?

Resp. *a*) 0 en $[Fe(CN)_6]^{4-}$, 4 en $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, *b*) Δ para $[Fe(CN)_6]^{4-}$ es tan grande, que el pico de absorción está en el ultravioleta; Δ para $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ es tan pequeño que su máximo de absorción está en el infrarrojo. Los dos iones forman disoluciones que prácticamente no absorben la luz visible.

9.92. El ion hexaaquahierro(III) es prácticamente incoloro. Sus disoluciones se tornan rojas cuando se les agrega NCS^-. Explique por qué. (Compare con el problema 9.91.)

Resp. El agua no es un ligante de campo fuerte (problema 9.91). El NCS^- tiene orbitales π^* vacantes que se traslapan con los orbitales t_{2g} del metal, por lo que pueden aceptar densidad electrónica del metal. Esta "retrodonación" aumenta la fuerza del enlace metal-ligante y disminuye el nivel de energía t_{2g}, haciendo que NCS^- sea un ligante de campo fuerte. Esos ligantes causan un aumento en Δ, con lo que se produce que la longitud de onda del máximo de absorción de la banda *d-d* disminuya desde el infrarrojo cercano hasta la región visible (azul-verde).

www.FreeLibros.com

ISOMERÍA

9.93. ¿Cuántos isómeros estructurales pueden dibujarse para cada uno de los compuestos siguientes? *a*) C_5H_{12}; *b*) C_3H_7Cl; *c*) $C_3H_6Cl_2$ *d*) $C_4H_8Cl_2$; *e*) $C_5H_{11}Cl$; *f*) C_6H_{14}; *g*) C_7H_{16}

Resp. *a*) 3 *b*) 2; *c*) 4; *d*) 9; *e*) 8; *f*) 5; *g*) 9

9.94. Entre los hidrocarburos parafínicos (C_nH_{2n+2}, donde n es un número entero), ¿cuál es la fórmula empírica del compuesto de menor masa molar con el que se podría demostrar actividad óptica al menos en uno de sus isómeros estructurales?

Resp. C_7H_{16}

9.95. ¿Cuántos isómeros estructurales y geométricos se pueden dibujar para los siguientes compuestos, que no contengan estructuras cíclicas? *a*) C_3H_5Cl; *b*) $C_3H_4Cl_2$; *c*) C_4H_7Cl; *d*) C_5H_{10}?

Resp. *a*) 4; *b*) 7; *c*) 11; *d*) 6

9.96. Para el complejo cuadrado plano $[Pt(NH_3)(NH_2OH)Py(NO_2]^+$, ¿cuántos isómeros geométricos son posibles? Descríbalos.

Resp. Hay tres isómeros. Cualquier ligante puede ser *trans* respecto a cualquiera de los otros tres; los dos ligantes que no son *trans* respecto al primero tienen sus posiciones determinadas automáticamente en *trans*, entre sí.

9.97. Indique si $[Ir(en)_3]^{3+}$ debe tener isomería óptica. En caso afirmativo, demuestre, con diagramas, que los dos isómeros ópticos no son solamente rotaciones del mismo compuesto.

Resp. Hay dos isómeros ópticos que se representan en la figura 9-50.

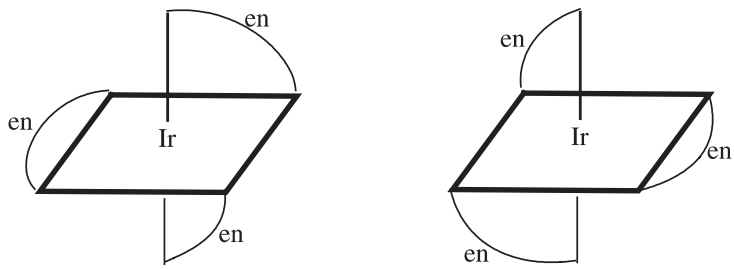


Figura 9-50

9.98. ¿Cuántos isómeros hay con la fórmula $[M(en)XY_3]$, donde M es el metal central, en es el ligante bidentado etilendiamina, y X y Y son ligantes monodentados? Explique en qué difieren.

Resp. Hay dos isómeros geométricos. Uno de los isómeros tiene dos de los grupos Y en posición *trans* entre sí. En el segundo isómero, todos los grupos Y son *cis* entre sí.

ENLACE METÁLICO

9.99. En el silicio hay un espacio en la energía, entre la banda de orbitales moleculares de enlace y la banda de una cantidad igual de orbitales moleculares de antienlace, todos ellos derivados de los orbitales atómicos 3*s* y 3*p*. ¿Es el silicio un conductor eléctrico metálico? Explique por qué.

Resp. No. En un cristal con N átomos habrá $4N$ orbitales moleculares, de ellos $2N$ serán de enlace. Los $4N$ electrones de valencia sólo llenarán estos $2N$ orbitales moleculares de enlace, pero en la conductividad metálica se requiere que la banda esté sólo parcialmente llena.

9.100. ¿Cómo un aumento de temperatura afecta la conductividad eléctrica de un metal? Explique por qué.

Resp. Un aumento de temperatura hace bajar la conductividad, porque el movimiento atómico vigoroso perturba el orden de largo alcance de la red, lo cual afecta a los orbitales moleculares que hay en todo el cristal.

www.FreeLibros.com

9.101. La mayoría de los metales son dúctiles y maleables, en contraste con la fragilidad de la mayor parte de los demás sólidos. Explique esas propiedades en función del modelo de mar de electrones.

Resp. Como los átomos están bastante alejados, y el mar electrónico ofrece poca resistencia a la deformación, no se requiere mucha energía para hacer que una capa de átomos se deslice sobre otra. Debido a este factor, el cristal se deforma, en lugar de romperse, como consecuencia de una fuerza externa.

www.FreeLibros.com

SÓLIDOS Y LÍQUIDOS 10

INTRODUCCIÓN

Los sólidos son sustancias que suelen tener una forma definida, que indica una estructura extremadamente bien organizada y regular: la *estructura cristalina*. Esta estructura se estudia mediante diversos métodos, como los rayos X. Con tales estudios se hacen cálculos relacionados con la estabilidad de la estructura cuando está sometida a alguna tensión, los cambios que suceden al agregar otras sustancias y la determinación de las características de otras sustancias cristalinas.

CRISTALES

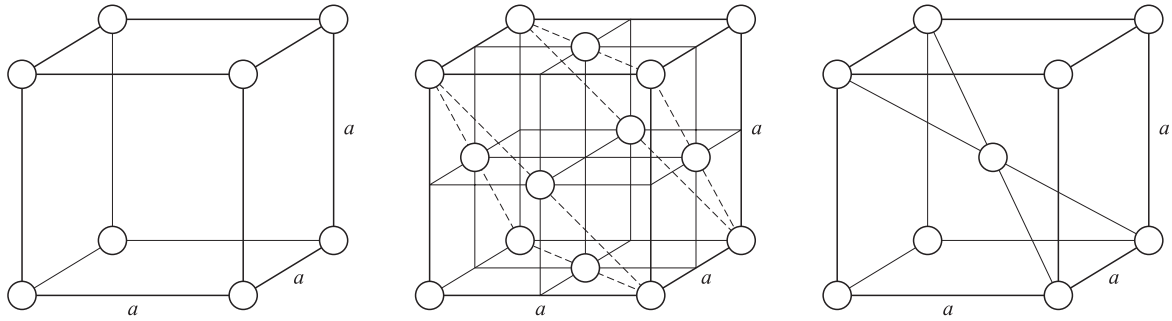
El agrupamiento de las partículas más sencillas para formar un conjunto cristalino se llama *red*. Toda red es un apilamiento tridimensional de bloques estructurales idénticos llamados *celdas unitarias*. Las propiedades de un cristal, incluyendo su simetría general, se pueden comprender en función de la celda unitaria. Cada celda unitaria diferente (hay 14) puede llenar el espacio al colocarse al lado de una unidad idéntica, con otras arriba y abajo y en las demás posiciones adyacentes (como apilar cajas en un almacén). La figura 10-1 muestra esquemas de tres celdas unitarias; son las únicas celdas unitarias que se describirán con detalle en este libro.

Las celdas unitarias de la figura 10-1 son las únicas que tienen simetría cúbica. Los puntos de la red (los vértices de los cubos y los centros de las aristas o caras) representan los *centros* de los átomos o iones que ocupan la red. Los átomos o iones, por sí mismos, no son puntos, se muestran como círculos; sin embargo, son objetos tridimensionales que suelen estar en contacto entre sí. Las representaciones de esos objetos en la figura 10-1 no están a escala, a propósito; aparecen contraídas por simplificación. La longitud de la arista del cubo se representa por a. Es posible imaginar un cristal con cualquiera de estas tres redes como un conjunto tridimensional de celdas unitarias cúbicas, empacados cara con cara para que quede totalmente lleno el espacio que ocupa el cristal.

Las clases de cristales que son menos simétricas que los cristales cúbicos tienen celdas unitarias que se pueden imaginar como cubos más o menos distorsionados, cuyas caras opuestas son paralelas entre sí. En general, esas formas se llaman *paralelepípedos*. Los cristales con simetría hexagonal, como la nieve o el hielo, tienen celdas unitarias en forma de prismas, con un eje vertical perpendicular a una base en forma de rombo y aristas iguales orientadas a 60 y a 120° entre sí. En la figura 10-2 se muestra una celda unitaria hexagonal típica. Las letras identifican la longitud de cada una de las aristas. Aunque no se ve como un prisma hexagonal, con tres celdas unitarias adyacentes unidas, se obtendrá esa estructura.

Si se toma en cuenta que un cristal está formado por muchas celdas unitarias, y suponiendo que no hay contaminación, se puede calcular su densidad a partir de las propiedades de la celda unitaria. Es necesario repartir la masa del cristal entre las diversas celdas unitarias y entonces dividir la masa que corresponde a una celda unitaria entre el volu-

www.FreeLibros.com



a) Cúbica sencilla *b*) Cúbica centrada en las caras *c*) Cúbica centrada en el cuerpo

Figura 10-1 Celdas unitarias de simetría cúbica.

men de la misma. Al calcular la masa de una celda unitaria es importante asignarle sólo la fracción de cada átomo que esté completamente dentro de esa celda. Si un átomo está compartido entre celdas, se asigna a cada celda unitaria la fracción del átomo que se encuentra en esa celda.

Si una celda unitaria es cúbica, como se muestra en la figura 10-3, el átomo de un vértice está compartido por ocho celdas unitarias, entonces:

$$\begin{aligned}\text{Masa por celda unitaria} = {} & \frac{1}{8}\,(\text{masa de los átomos, como } A\text{, en los vértices de la celda unitaria}) \\ & + \frac{1}{4}\,(\text{masa de los átomos que, como } C\text{, no están en los vértices sino en las aristas de la celda unitaria}) \\ & + \frac{1}{2}\,(\text{masa de los átomos que, como } B\text{, no están en las aristas y sí en las caras de la celda unitaria}) \\ & + (\text{masa de los átomos que, como } G\text{, están en el interior de la celda unitaria})\end{aligned}$$

Observe que la fórmula es válida, independientemente de que los átomos sean iguales o no, y también para celdas que no son cúbicas.

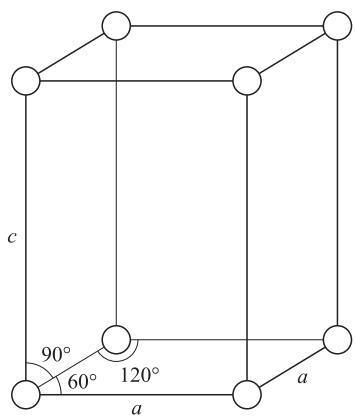


Figura 10-2 Una celda unitaria hexagonal.

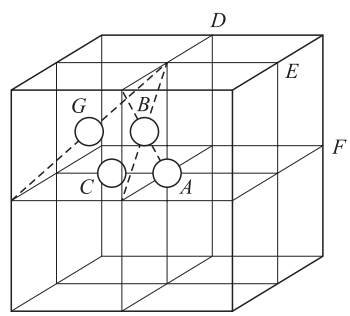


Figura 10-3 Conjunto de ocho celdas unitarias cúbicas.

Número de coordinación

El *número de coordinación* de un átomo en un cristal es la cantidad de átomos vecinos más cercanos. El número de coordinación es constante para una red dada [vea los problemas 10.1*b*) y 10.14*d*)].

www.FreeLibros.com

Empacamiento compacto

Dos estructuras sencillas de red permiten obtener un alto grado de empacamiento de los átomos en un cristal. La primera se llama estructura de *empacamiento compacto*. Es una estructura en la que esferas idénticas (los átomos) ocupan la máxima fracción del espacio total. Se logra empacando capas bidimensionales compactas, unas sobre otras. En cada capa, cada esfera está rodeada por una distribución hexagonal regular de otras seis esferas, como en la figura 10-4. En ésta, los círculos grandes representan las esferas en una de esas capas. Los cuadrados rodean los *centros* de las esferas en la capa superpuesta inmediata. Si la tercera capa, y toda capa de número impar, se encuentra formada por esferas que estén directamente arriba de las esferas de la primera capa, y si toda capa de número par se halla formada por esferas que estén directamente arriba de las esferas de la segunda capa, la estructura es *hexagonal de empacamiento compacto*. La celda unitaria correspondiente a los centros de las esferas se examina en el problema 10-15.

En el caso de la segunda estructura que permite un alto grado de empacamiento, si en la estructura se alternan de manera regular tres clases de capas, la tercera formada por esferas cuyos centros están encerrados por círculos pequeños en la figura 10-4, entonces se trata de una estructura *cúbica de empacamiento compacto*. La celda unitaria de esta estructura es cúbica centrada en las caras. Las capas de empacamiento compacto son perpendiculares a una diagonal que pasa por el cuerpo de la celda unitaria [vea los triángulos punteados en la figura 10-1*b*)].

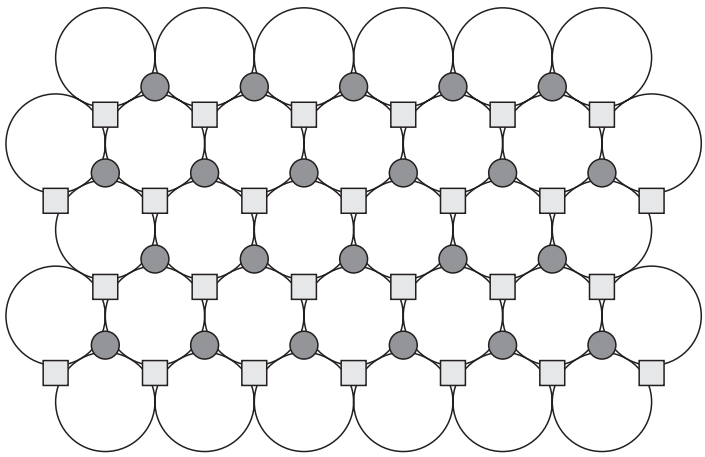


Figura 10-4

Tanto la red hexagonal de empacamiento compacto como la red cúbica de empacamiento compacto tienen el 74% del espacio lleno con esferas en contacto [vea el problema 10.1*d*)], y ambas redes también poseen el mismo número de coordinación, que es 12.

Normalmente hay espacios vacíos (*huecos*) en un cristal, que a veces pueden admitir partículas ajenas de tamaño menor que el del hueco. Es importante comprender la geometría de esos huecos, porque las características del cristal pueden resultar afectadas cuando se introduce una sustancia ajena. En la estructura cúbica de empacamiento compacto, las dos clases principales de huecos son los *tetraédricos* y los *octaédricos*. En la figura 10-1*b*), los huecos tetraédricos están en los centros de los minicubos indicados, de arista $a/2$. Cada hueco tetraédrico tiene cuatro sitios vecinos cercanos ocupados. Los huecos octaédricos están en el centro del cuerpo y en los centros de las aristas de la celda unitaria indicada. Cada hueco octaédrico posee seis sitios ocupados por vecinos cercanos.

FUERZAS EN LOS CRISTALES

La magnitud de las fuerzas que mantienen unidas a las sustancias cristalinas varía en forma considerable. En los *cristales moleculares*, como CO_2 y benceno (ambos no polares, en estado sólido), cada molécula es casi independiente de las demás y conserva prácticamente la misma geometría interna (longitudes de enlace y ángulos de enlace) que tiene en el estado gaseoso o líquido. Esos cristales se mantienen unidos por fuerzas de van der Waals, que son fuerzas de atracción intermoleculares muy débiles. Los puntos de fusión y ebullición de esas sustancias no son muy altos en comparación con los de las sustancias que se describirán a continuación.

www.FreeLibros.com

Para sustancias que pueden formar puentes de hidrógeno, las fuerzas intermoleculares en el cristal pueden ser lo suficientemente grandes como para causar un cambio notable de la geometría molecular. Un *puente de hidrógeno* es la atracción entre un hidrógeno con carga positiva del enlace polar de una molécula (o parte de una molécula) y el átomo con carga negativa del enlace polar de otra molécula (o parte de la misma molécula, caso frecuente en las proteínas). Los enlaces polares más importantes que permiten la formación de puentes de hidrógeno son los que hay entre el hidrógeno y los elementos más electronegativos, como flúor, oxígeno, nitrógeno y cloro. El agua es un ejemplo de formación extensa de puentes de hidrógeno; el ángulo entre los dos enlaces O—H en el vapor es 105°, aproximadamente, pero es igual al tetraédrico, 109°28′, en el cristal que se adapta a las necesidades espaciales del cristal, más que de la molécula.

En los *metales* interviene un tipo especial de fuerza cristalina, caracterizado por tener una naturaleza principalmente no direccional. Los ángulos de enlace fijos no son importantes en los metales, y las estructuras cristalinas más estables para la mayor parte de los metales elementales son aquellas que tienen el empacamiento más denso. Importantes excepciones las constituyen los metales del grupo IA y el hierro, que tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo. En los *cristales covalentes*, como el diamante o el carburo de silicio, el cristal se mantiene unido mediante una red tridimensional de enlaces covalentes, cuyos ángulos están determinados, en gran medida, por las necesidades del enlace covalente de los átomos individuales.

RADIOS IÓNICOS

Las fuerzas de atracción que actúan en los *cristales iónicos* son principalmente de naturaleza electrostática, la clásica atracción entre partículas con cargas opuestas. Para evitar la repulsión entre partículas con carga igual, las sustancias iónicas cristalizan en estructuras donde pueden acercarse un ion positivo y uno negativo hasta tocarse, mientras que los iones de carga igual se mantienen alejados uno de otro. De hecho, las dimensiones de los cristales puramente iónicos más simples se pueden comprender si se considera un radio iónico (capítulo 9) por cada ion, válido para todos los compuestos que forme ese ion, y que la mínima separación entre cationes y aniones es la suma de los radios iónicos de ellos. En la tabla 10-1 se muestran los radios de algunos iones elementales.

Tabla 10-1 Radios iónicos

Ion	Radio, pm	Ion	Radio, pm
Li^+	60	Cd^{2+}	97
Na^+	95	Ni^{2+}	69
K^+	133	Al^{3+}	50
Cs^+	169	H^-	208
Ag^+	126	F^-	136
Mg^{2+}	65	Cl^-	181
Ca^{2+}	99	Br^-	195
Sr^{2+}	113	I^-	216
Ba^{2+}	135	O^{2-}	140
Zn^{2+}	74	S^{2-}	184

FUERZAS EN LOS LÍQUIDOS

Las fuerzas que unen a átomos, iones y moléculas en los líquidos son las mismas que en los sólidos. La diferencia es que la magnitud de esas fuerzas no es suficiente para mantener las partículas formando una estructura rígida como la del estado sólido. Si bien justo por encima del punto de fusión esas fuerzas no son suficientes para impedir que átomos, iones o moléculas salgan de sus posiciones en la red, en la mayor parte de los casos sí son lo bastante grandes para impedir la evaporación.

Los metales líquidos y las sales líquidas, en especial las que son iónicas, no son frecuentes más que en la tecnología industrial y existen a temperaturas mucho mayores que las normales. Al ser tan grandes las fuerzas internas, las

www.FreeLibros.com

temperaturas necesarias para fundirlos son altas y el intervalo de temperaturas para el estado líquido es muy grande en comparación con los puntos de fusión de las sustancias covalentes.

La mayor parte de los líquidos comunes están formados por sustancias moleculares (agua, alcoholes, benceno, bromo, etc.) que se congelan formando sólidos moleculares. Las moléculas se unen con sus vecinas mediante fuerzas débiles; las más grandes de ellas son, con mucho, los puentes de hidrógeno. Las demás se llaman, colectivamente, fuerzas de van der Waals. Todos los átomos y moléculas se atraen entre sí. Si una molécula tiene un momento dipolar permanente (capítulo 9), la atracción dipolo-dipolo aporta una parte importante de la fuerza débil. Pero aun en ausencia de dipolos permanentes existen fuerzas débiles, llamadas fuerzas de London. Estas fuerzas se deben a la presencia de dipolos momentáneos de muy corta duración, y Fritz London fue quien las explicó. En general, cuanto mayor es el número atómico de los átomos en contacto, mayor es el área de contacto y mayores son las fuerzas de London entre las moléculas.

La magnitud de las fuerzas débiles se traduce en la volatilidad de una sustancia: cuanto mayores son las fuerzas intermoleculares de atracción, mayor es el punto de ebullición. Un ejemplo lo constituyen los elementos del grupo VIIIA, los gases nobles (gases inertes). Esos elementos muestran un aumento en su punto de ebullición al incrementar su número atómico, debido al aumento de las fuerzas de London. Además, al comparar $SiCl_4$ (p. eb. 57.6°C) con PCl_3 (p. eb. 75.5°C), se aprecia la contribución de las atracciones dipolo-dipolo, en el segundo caso. Las contribuciones de las atracciones dipolo-dipolo y de los puentes de hidrógeno son muy importantes al comparar los compuestos orgánicos; por ejemplo, C_2H_6 (p. eb. del etano: −89°C, sólo fuerzas de London), CH_3F (p. eb. del fluoruro de metilo: −78°C, atracciones dipolo-dipolo) y CH_3OH (p. eb. del alcohol metílico: 65°C, puentes de H). Entre los compuestos con fórmula C_nH_{2n+2}, el compuesto de cadena lineal siempre tiene mayor punto de ebullición que cualquiera de sus isómeros de cadena ramificada, porque esas moléculas presentan mayor superficie de contacto con sus alrededores.

PROBLEMAS RESUELTOS

DIMENSIONES DE LOS CRISTALES

10.1. El oro metálico cristaliza en red cúbica centrada en las caras. La longitud de la celda unitaria cúbica [figura 10-1*b*)] es $a = 407.0$ pm. *a*) ¿Cuál es la distancia mínima entre átomos de oro? *b*) ¿Cuántos "vecinos cercanos" tiene cada átomo de oro a la distancia calculada en *a*)? *c*) ¿Cuál es la densidad del oro? *d*) Demuestre que el *factor de empacamiento* del oro, que es la fracción del volumen total ocupado por los átomos, es 0.74.

a) Observe el átomo de oro de un vértice en la figura 10-1*b*). La distancia más pequeña hasta el átomo de otro vértice es *a*. La distancia a un átomo en el centro de una cara es la mitad de la diagonal de esa cara, como sigue:

$$\frac{1}{2}(a\sqrt{2}) = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

y, al sustituir, la distancia menor entre los átomos es:

$$\frac{407.0\,\text{pm}}{\sqrt{2}} = 287.8\,\text{pm}$$

b) El problema consiste en determinar cuántos centros de caras equidistan de un átomo de un vértice. El punto *A* de la figura 10-3 se puede tomar como referencia para átomos de vértice. En esa misma figura, *B* es uno de los puntos en el centro de una cara, a la distancia más cercana de *A*. En el plano *ABD* de la figura hay otros tres puntos igualmente cercanos a *A*: los centros de los cuadrados en los cuadrantes derecho superior, izquierdo inferior y derecho inferior, en el plano, medidos en torno a *A*. El plano *ACE*, paralelo al plano del papel, también tiene puntos en los centros de cada uno de los cuadrados de los cuatro cuadrantes en torno a *A*. Además, el plano *ACF*, perpendicular al plano del papel, tiene puntos en los centros de cada uno de los cuadrados en los cuatro cuadrantes que rodean a *A*. Al sumarlos se ve que hay 12 vecinos cercanos en total, que es el número esperado en una estructura de empacamiento compacto.

Se hubiera llegado al mismo resultado si se contaran los vecinos cercanos en torno a *B*, un punto centrado en la cara.

www.FreeLibros.com

c) Sea m la masa de un solo átomo de oro; su masa atómica es 197.0/g de Au. Para la estructura cúbica centrada en la cara, con 8 vértices y 6 centros de cara,

$$\text{Masa por celda unitaria} = \frac{1}{8}(8m) + \frac{1}{2}(6m) = 4m$$

y

$$m = \left(197.0\,\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1\,\text{mol}}{6.022 \times 10^{23}\,\text{átomos}}\right) = 3.27 \times 10^{-22}\,\text{g/átomo}$$

entonces

$$\text{Densidad} = \frac{4m}{a^3} = \frac{4(3.27 \times 10^{-22})}{(4.07 \times 10^{-8}\,\text{cm})^3} = 19.4\,\text{g/cm}^3$$

La inversa de esta clase de cálculo se puede aplicar para obtener una determinación precisa del número de Avogadro, siempre que se conozcan con exactitud las dimensiones de la red, la densidad y la masa atómica.

d) Ya que los átomos que se encuentran a la mínima distancia están en contacto mutuo, en una estructura de empacamiento compacto, la distancia mínima entre los centros, calculada en *a*): $a/\sqrt{2}$, debe ser igual a la suma de los radios de los dos átomos esféricos: $2r$. Entonces, $r = a/\sqrt{2}/2 = a/2^{3/2}$. De acuerdo con *c*), hay cuatro átomos de oro por celda unitaria. Entonces,

$$\text{Volumen de 4 átomos de oro} = 4\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\left(\frac{4}{3}\pi\right)\left(\frac{a}{2^{3/2}}\right)^3 = \frac{\pi a^3}{3\sqrt{2}}$$

y

$$\text{Fracción de empacamiento} = \frac{\text{volumen de 4 átomos de oro}}{\text{volumen de la celda unitaria}} = \frac{\pi a^3/3\sqrt{2}}{a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.7405$$

Observe que el parámetro a para la celda unitaria del oro se simplificó y que el resultado es válido para cualquier estructura cúbica de empacamiento compacto. El radio *metálico* calculado, $r = a/2^{3/2} = 143.9$ pm, es diferente tanto del radio iónico como del radio covalente.

10.2. Demuestre que los huecos tetraédricos y octaédricos en el oro tienen el nombre adecuado. Calcule la distancia mínima entre un átomo de una impureza y un átomo de oro, si ese átomo de la impureza ocupa: *a*) un hueco tetraédrico, *b*) un hueco octaédrico. ¿Cuántos huecos de cada tipo hay por átomo de oro?

a) Examine la figura 10-1*b*) e imagine un hueco en el centro del minicubo delantero superior izquierdo. Este hueco equidista de los cuatro vértices ocupados del minicubo, y la distancia común es la mitad de una diagonal que pasa por el cuerpo del minicubo, es decir:

$$\frac{1}{2}\sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Estos cuatro vértices ocupados definen un tetraedro regular (vea el problema 9.18) con el centro del tetraedro en el punto equidistante a los vértices, que, como ya se demostró, definen el lugar del hueco. Eso justifica el nombre de "hueco tetraédrico". Como la celda unitaria contiene 8 huecos tetraédricos, uno en cada minicubo, y hay 4 átomos de oro (problema 10.1), hay $8 \div 4 = 2$ huecos tetraédricos por átomo de oro.

b) Ahora, observe el hueco en el centro de la celda unitaria de la figura 10-1*b*). Ese hueco equidista de los centros de las seis caras de la celda unitaria, y todas ellas son los sitios ocupados más cercanos al hueco. Estos seis puntos son los vértices de una figura de ocho caras, y las caras son triángulos equiláteros (cuyas aristas son las diagonales de las caras del minicubo). Esa figura es un octaedro regular, con el hueco en su centro; es correcto decir "hueco octaédrico".

La distancia entre el hueco y el átomo vecino más cercano es $a/2$. Se puede hacer una demostración parecida para un hueco octaédrico en el centro de una arista de la celda unitaria en la figura 10-1*b*), si se observa que la red cristalina real está formada por un conjunto tridimensional de celdas unitarias, como en la figura 10-3. Cada uno de esos huecos centrados en las aristas está compartido por cuatro celdas unitarias, y un cubo tiene 12 aristas, por lo cual la cantidad de huecos octaédricos por celda unitaria es:

$$1 + \frac{1}{4}(12) = 4$$

La relación de huecos octaédricos a átomos de oro es 4:4 o 1:1, que simplemente se puede representar por 1.

www.FreeLibros.com

Los huecos tetraédricos y octaédricos tienen sus propias ventajas para albergar impurezas o segundos componentes en una aleación. Si las fuerzas cristalinas, cualquiera que sea su naturaleza, dependen principalmente de las interacciones entre vecinos más cercanos, el hueco octaédrico presenta la ventaja de tener más vecinos cercanos con los cuales interaccionar (6 en lugar de 4). Sin embargo, el hueco tetraédrico tiene menor distancia entre vecinos más cercanos ($a\sqrt{\frac{3}{4}} = 0.433a$, en lugar de $0.500a$), lo cual le confiere la ventaja de tener mayor interacción potencial con cualquier átomo intersticial. Un hueco octaédrico, con su mayor distancia entre vecinos más cercanos, puede dar cabida a una impureza, o átomo de una aleación, más grande que la que puede dar un hueco tetraédrico, sin tensionar la red anfitriona.

10.3. El CsCl cristaliza en una estructura cúbica que tiene un Cl^- en cada vértice y un Cs^+ en el centro de la celda unitaria. Use los radios iónicos de la tabla 10.1 para calcular la constante de red, a, y compárela con el valor de a obtenido a partir de la densidad observada del CsCl, que es 3.97 g/cm^3.

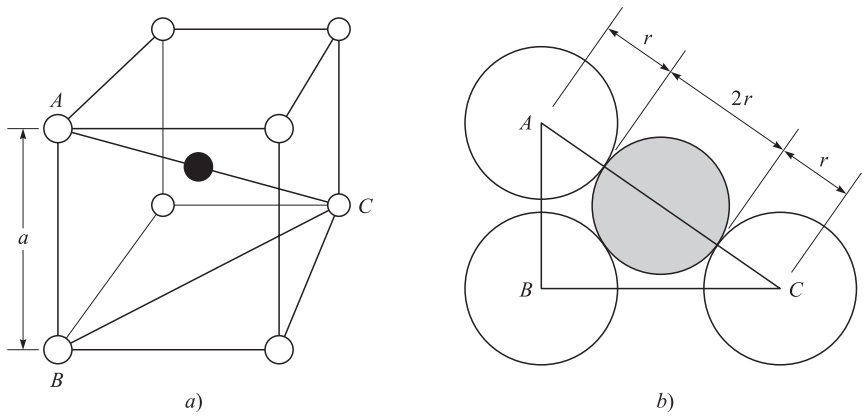


Figura 10-5

La figura 10-5*a*) muestra un esquema de la celda unitaria, donde el círculo negro es el catión Cs^+ y los círculos huecos representan Cl^-. Los círculos son pequeños con respecto a la longitud a de la celda unitaria, a, con el propósito de mostrar con más claridad los lugares de los diversos iones. La figura 10-5*b*) muestra una representación más realista del triángulo rectángulo ABC, donde hay contacto anión-catión-anión a lo largo de la diagonal AC.

Suponga que la distancia mínima entre Cs^+ y Cl^- es igual a la suma de los radios iónicos del Cs^+ y el Cl^-, que es $169 + 181 = 350$ pm. Esta distancia es igual a la mitad de la diagonal del cubo, o bien $a\sqrt{3}/2$. Entonces:

$$\frac{a\sqrt{3}}{2} = 350\,\text{pm} \qquad \text{o bien} \qquad a = \frac{2(350\,\text{pm})}{\sqrt{3}} = 404\,\text{pm}$$

Con la densidad se puede calcular a, si se cuenta la cantidad de iones de cada tipo por celda unitaria. La cantidad de iones Cl^- asignados por celda unitaria es la octava parte de los iones Cl^- en los vértices, es decir, $\frac{1}{8}(8) = 1$.

El único Cs^+ en la celda unitaria es el Cs^+ central, por lo que la cantidad asignada de iones cesio también es 1. (Esta forma de asignación de iones o átomos en un compuesto siempre debe concordar con la fórmula empírica del compuesto, en este caso, con la relación 1:1.) La masa asignada por celda unitaria es la de una unidad fórmula de CsCl,

$$\frac{132.9 + 35.5}{6.02 \times 10^{23}}\,\text{g} = 2.797 \times 10^{-22}\,\text{g}$$

$$\text{Volumen de la celda unitaria} = a^3 = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{2.797 \times 10^{-22}\,\text{g}}{3.97\,\text{g/cm}^3} = 70.4 \times 10^{-24}\,\text{cm}^3$$

entonces,

$$a = \sqrt[3]{70.4 \times 10^{-24}\,\text{cm}^3} = 4.13 \times 10^{-8}\,\text{cm} = 413\,\text{Å}$$

www.FreeLibros.com

Este valor, basado en la densidad experimental, se debe considerar más confiable, porque se basa en una propiedad medida del CsCl, mientras que los radios iónicos se basan en promedios de muchos compuestos diferentes. Las dimensiones de las celdas unitarias se pueden medir con exactitud por difracción de rayos X, y con ellas se puede calcular la densidad teórica. En general, la densidad medida es menor, porque la mayor parte de las muestras que son lo bastante grandes para ser medidas, no son monocristales perfectos y contienen espacios vacíos así como diversas imperfecciones cristalinas.

La estructura del CsCl *no* se describe como centrada en el cuerpo, porque la partícula que ocupa el centro es diferente de las que ocupan los vértices de la celda unitaria. Hay dos formas de describir la estructura. Una forma sugiere que el Cs^+ ocupa los huecos centrales de la red cúbica sencilla de los Cl^-. La otra propone que la estructura está formada por dos redes cúbicas sencillas que se interpenetran, una formada por Cl^- y la otra por Cs^+. La red de Cs^+ está desplazada de la red de Cl^- a lo largo de la dirección de la diagonal de la celda unitaria, la mitad de la longitud de esa diagonal.

10.4. La estructura de CsCl (figura 10-5) se observa en los halogenuros alcalinos sólo cuando el radio del catión es suficientemente grande para evitar que se toquen sus ocho aniones vecinos cercanos. ¿Qué valor mínimo de la relación de radios de catión a anión, r_+/r_-, se necesita para evitar este contacto?

En la estructura de CsCl, la distancia menor entre catión y anión está a lo largo de la diagonal del cubo de la celda unitaria, mientras que la distancia mínima entre anión y anión está a lo largo de una arista de la celda unitaria. Esta relación se muestra en la figura 10-5*b*). En ella,

$$\overline{AB} = a \qquad \overline{BC} = a\sqrt{2} \qquad \overline{AC} = a\sqrt{3}$$

Si se supone que hay contacto entre anión y catión a lo largo de AC, entonces $\overline{AC} = 2(r_+ + r_-) = a\sqrt{3}$. En el caso límite, cuando los aniones se tocan a lo largo de la arista de la celda unitaria, entonces $2r_- = a$. Al dividir la segunda ecuación entre la primera,

$$\frac{r_+}{r_-} + 1 = \sqrt{3} \qquad \text{o bien} \qquad \frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

Si la relación fuera menor que este valor crítico, los aniones se tocarían (aumentando las fuerzas de repulsión). También, el catión y el anión se separarían (disminuyendo las fuerzas de atracción). Ambos efectos tenderían a hacer inestable la estructura.

10.5. El hielo cristaliza en una red hexagonal. A la baja temperatura a la que se determinó la estructura, las constantes de red fueron $a = 453$ pm y $c = 741$ pm (figura 10-2). ¿Cuántas moléculas de agua contiene una celda unitaria?

El volumen, V de la celda unitaria en la figura 10-2 es:

$$V = (\text{área de la base romboidal}) \times (\text{altura } c)$$

$$V = (a^2 \operatorname{sen} 60°)c = (453\ \text{pm})^2(0.866)(741\ \text{pm}) = 132 \times 10^6\ \text{pm}^3 = 132 \times 10^{-24}\ \text{cm}^3$$

Aunque no se indica la densidad del hielo a la temperatura del experimento, no podría ser muy distinta del valor a 0°C, que es 0.92 g/cm^3.

$$\text{Masa de la celda unitaria} = V \times \text{Densidad} = (132 \times 10^{-24}\ \text{cm}^3)(0.92\ \text{g/cm}^3)(6.02 \times 10^{23}\ \text{u/g}) = 73\ \text{u}$$

Este valor es casi cuatro veces la masa molecular del agua y se deduce que hay cuatro moléculas de agua por celda unitaria. La discrepancia entre 73 u y la masa real de cuatro moléculas, 72 u, se debe indudablemente a la incertidumbre en la densidad a la temperatura del experimento.

10.6. El $BaTiO_3$ cristaliza en la estructura de la perovskita. Esa estructura se puede describir como una red cúbica de bario-oxígeno, centrada en las caras, donde los iones bario ocupan los vértices de la celda unitaria, los iones óxido ocupan los centros de las caras y los iones titanio ocupan los centros de las celdas unitarias. *a*) Si se indica que el titanio ocupa los huecos de la red Ba-O, ¿qué tipo de huecos son? *b*) ¿Qué fracción de los huecos de este tipo ocupa? *c*) Sugiera una razón por la que ocupa los huecos de este tipo, pero no los demás huecos del mismo tipo.

a) Son huecos octaédricos.

b) Los huecos octaédricos en los centros de las celdas unitarias son sólo la cuarta parte de todos los huecos octaédricos en una red cúbica centrada en las caras (vea el problema 10.2).

www.FreeLibros.com

c) Un hueco octaédrico en el centro de una celda unitaria tiene seis iones óxido vecinos cercanos y está ocupado por un ion titanio. Los demás huecos octaédricos se encuentran en los centros de las aristas de la celda unitaria y tienen seis vecinos cercanos cada uno, como en el caso de cualquier hueco octaédrico. Sin embargo, dos de los seis vecinos son iones bario (en los vértices de las celdas unitarias, en el extremo de una arista determinada) y cuatro son iones óxido. La proximidad de dos cationes, Ba^{2+} y Ti^{4+}, sería electrostáticamente desfavorable.

FUERZAS EN LOS CRISTALES

10.7. El punto de fusión del cuarzo, una forma cristalina de SiO_2, es 1 610°C y el punto de sublimación del CO_2 es −79°C. ¿Qué tan parecidas pueden ser las estructuras cristalinas de estas dos sustancias?

La gran diferencia entre los puntos de fusión parece indicar una diferencia en la estructura cristalina. Las fuerzas intermoleculares en el CO_2 sólido deben ser muy débiles para ser superadas por una sublimación a baja temperatura. En realidad, el CO_2 es una red molecular unida sólo por las débiles fuerzas de van der Waals entre las moléculas discretas de CO_2. La del SiO_2 es una red covalente con una red tridimensional de enlaces; cada átomo de silicio está unido en forma tetraédrica a cuatro átomos de oxígeno y cada oxígeno está unido a dos átomos de silicio.

10.8. En la estructura hexagonal del hielo (la figura 10-6 muestra la posición de los átomos de oxígeno), cada átomo de oxígeno está coordinado en forma tetraédrica con otros cuatro oxígenos. Hay un hidrógeno intermedio entre los átomos de oxígeno vecinos. El valor de ΔH de sublimación del hielo a 0°C es 51.0 kJ/mol de H_2O. Se ha calculado, comparando con otros sólidos que no presentan puentes de hidrógeno y que tienen fuerzas intermoleculares de van der Waals parecidas a las del hielo, que el valor de ΔH de sublimación sólo sería de 15.5 kJ/mol si no hubiera puentes de hidrógeno. Calcule la fuerza del puente de hidrógeno con estos datos.

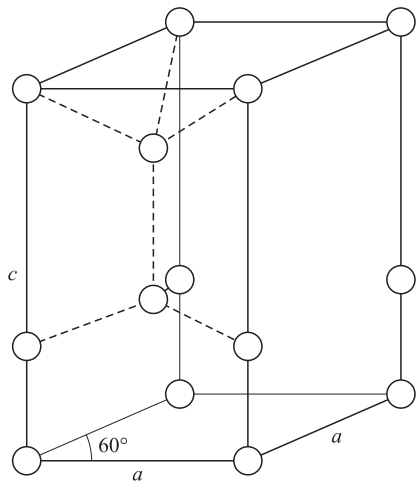


Figura 10-6

Este exceso en el valor de ΔH de sublimación, respecto al de un sólido sin puentes de hidrógeno, se puede atribuir a los puentes de hidrógeno.

$$\Delta H_{\text{exceso}} = 51.0 - 15.5 = 35.5\,\text{kJ/ mol}$$

Cada molécula de H_2O tiene puentes de hidrógeno hacia otras cuatro moléculas de agua, a través de enlaces O—H—O (se indican en la figura 10-6 sólo para las dos moléculas interiores). Cada uno de esos enlaces por puente de hidrógeno está compartido por dos moléculas de agua (a las que pertenecen los dos átomos de oxígeno). Por lo tanto, en promedio, a cada molécula de agua se le pueden asignar cuatro mitades o dos enlaces completos de hidrógeno.

$$\Delta H_{\text{puente de hidrógeno}} = \frac{35.5\,\text{kJ/mol } H_2O}{2\,\text{moles de puentes de hidrógeno/mol } H_2O} = 17.8\,\text{kJ/mol puentes de hidrógeno}$$

www.FreeLibros.com

Entonces, de la figura 10-6,

$$8\left(\frac{1}{8}\right) + 4\left(\frac{1}{4}\right) + 2 = 4$$

A la celda unitaria se le asignan cuatro moléculas de agua, como en el resultado del problema 10.5.

10.9. ¿Cuál de las dos sustancias tiene mayor punto de fusión: *a*) V o Ca, *b*) MgO o KCl? Explique por qué.

a) Se espera que el vanadio tenga una densidad de carga mucho mayor, en el mar de electrones, porque contribuye con tres electrones 3*d* además de los dos electrones 4*s*; el calcio sólo tiene dos electrones en el nivel externo. Además, al ser menores los núcleos iónicos, estarán más cerca entre sí. El resultado de esos factores es que las fuerzas cristalinas serán mayores en el vanadio que en el calcio. Los puntos de fusión reales son 1 890°C del vanadio y 845°C del calcio. La proximidad relativa de los núcleos se refleja en las densidades, las cuales son 6.11 g/cm^3 para el V y 1.55 g/cm^3 para el Ca.

b) El MgO tendrá mayor punto de fusión. Lo primero que se aprecia es que al ser de menor tamaño el catión y el anión del MgO están más cerca. Además, tanto el catión como el anión portan el doble de carga que el K^+ o el Cl^-. Eso se aclara al considerar que la fuerza electrostática es proporcional al producto de las cargas de los iones e inversamente proporcional al cuadrado de las distancias entre ellos. Los puntos de fusión reales son 2 800°C para el MgO y 776°C para el KCl.

FUERZAS EN LOS LÍQUIDOS

10.10. En cada caso, indique qué líquido tiene el mayor punto de ebullición y explique su elección.
a) CO_2 o bien SO_2 *b*) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$ o bien $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$
c) Cl_2 o bien Br_2 *d*) C_2H_5SH o bien C_2H_5OH

a) El SO_2. La molécula es angular y tiene un momento dipolar permanente, mientras que la molécula de CO_2 es lineal y no polar. Observe que el CO_2 nunca es líquido a 1 atm de presión; además, el sólido se *sublima* (pasa directamente al estado gaseoso sin pasar por el estado líquido).

b) El $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$. Si se considera que el isómero es de cadena lineal hay mayor superficie de contacto entre moléculas vecinas.

c) El Br_2. Cuanto mayor es el número atómico, mayores son las fuerzas de atracción de London entre las moléculas.

d) El C_2H_5OH. Se forman puentes de hidrógeno por la presencia del oxígeno; las atracciones en el compuesto de azufre son lo bastante débiles como para no tomarlas en cuenta.

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

DIMENSIONES DE LOS CRISTALES

10.11. La estructura cristalina del plomo (207.2 g/mol) es cúbica centrada en las caras; la densidad del plomo es 11.34 g/cm^3. Calcule la longitud de una celda unitaria.

Resp. 4.95 Å

10.12. Se supone que una de las formas cristalinas del plutonio (Pu, 244 g/mol) es cúbica centrada en el cuerpo. La densidad de esta forma es 16.51 g/cm^3. Calcule:

a) la masa de una celda unitaria;

b) la longitud de un lado de la celda unitaria, en Å, y

c) el radio de un átomo de plutonio, en Å.

Resp. *a*) 8.10×10^{-22} g; *b*) 3.66 Å; *c*) 1.58 Å

www.FreeLibros.com

10.13. El potasio cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (longitud de la celda unitaria $a = 520$ pm).

a) ¿Cuál es la distancia entre los vecinos cercanos?

b) ¿Cuál es la distancia entre los siguientes vecinos más cercanos?

c) ¿Cuántos vecinos cercanos tiene cada átomo de potasio?

d) ¿Cuántos vecinos siguientes más cercanos tiene cada átomo de potasio?

e) ¿Cuál es la densidad calculada del potasio cristalino?

Resp. *a*) 450 pm; *b*) 520 pm; *c*) 8; *d*) 6; *e*) 0.924 g/cm^3

10.14. La red hexagonal de empacamiento compacto se puede representar con la figura 10-2 si $c = a\sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633a$. Hay un átomo en cada vértice de la celda unitaria, y otro que puede localizarse si se recorre un tercio de la distancia a lo largo de la diagonal de la base rómbica, comenzando en el vértice inferior izquierdo y avanzando perpendicularmente hacia arriba por $c/2$. El magnesio cristaliza en esta red y su densidad es 1.74 g/cm^3.

a) ¿Qué volumen tiene la celda unitaria?

b) ¿Cuál es el valor de *a*?

c) ¿Cuál es la distancia entre vecinos cercanos?

d) ¿Cuántos vecinos cercanos tiene cada átomo?

Resp. *a*) 46.4×10^6 pm^3; *b*) 320 pm; *c*) 320 pm; *d*) 12

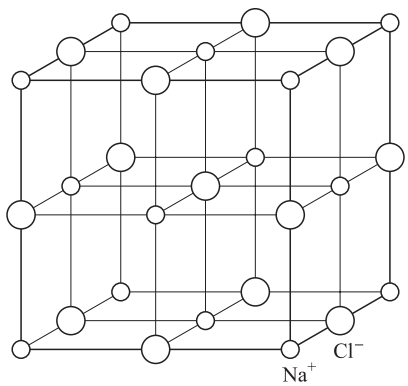


Figura 10-7 Celda unitaria de NaCl.

10.15. La red del NaCl es de celda unitaria cúbica, como la que se muestra en la figura 10-7. También el KBr cristaliza en esta red.

a) ¿Cuántos iones K^+ y cuántos iones Br^- hay en cada celda unitaria?

b) Suponiendo que los radios iónicos sean aditivos, ¿cuál es el valor de *a*?

c) Calcule la densidad de un cristal perfecto de KBr.

d) ¿Cuál es el valor mínimo de r_+/r_- que se necesita para evitar el contacto entre aniones en esta estructura?

Resp. *a*) 4 de cada uno; *b*) 656 pm; *c*) 2.80 g/cm^3; *d*) 0.414

10.16. Tanto el MgS como el CaS cristalizan en una red del tipo del NaCl (figura 10-7). Con los radios iónicos de la tabla 10-1, ¿qué conclusión puede obtenerse acerca del contacto anión-catión en esos cristales?

Resp. El Ca^{2+} y el S^{2-} pueden estar en contacto, pero no el Mg^{2+} y el S^{2-}. En MgS, si el Mg^{2+} y el S^{2-} estuvieran en contacto no habría espacio suficiente para que los iones sulfuro estuvieran en la diagonal de un cuadrado, que constituye

www.FreeLibros.com

la cuarta parte de la cara de una celda unitaria. En otras palabras, para el MgS, r_+/r_- es menor que 0.414 [vea el problema 10.15*d*)].

10.17. Cada *halogenuro* (elemento del grupo VIIA) de rubidio que cristaliza en la red del tipo del NaCl tiene una longitud de celda unitaria 30 pm mayor que la de la correspondiente sal de potasio del mismo halógeno. ¿Cuál es el radio iónico del Rb^+ calculado con estos datos?

Resp. 148 pm

10.18. El hierro cristaliza en varias formas. A unos 910°C, la forma α cúbica centrada en el cuerpo, sufre una transición a la forma γ cúbica centrada en las caras. Suponiendo que la distancia entre los vecinos cercanos sea igual en las dos formas a la temperatura de transición, calcule la relación entre la densidad del hierro γ y el hierro α a la temperatura de transición.

Resp. 1.09

10.19. La estructura de la blenda de zinc, ZnS, es cúbica. Se puede decir que la celda unitaria es una subred de iones sulfuro centrada en las caras, con iones zinc en los centros de minucubos alternados obtenidos al dividir el cubo principal en ocho partes iguales.

a) ¿Cuántos vecinos cercanos tiene cada Zn^{2+}?

b) ¿Cuántos vecinos cercanos tiene cada S^{2-}?

c) ¿Qué ángulo forman las líneas que unen cualquier Zn^{2+} con cualesquiera de dos de sus vecinos cercanos?

d) ¿Qué relación mínima r_+/r_- se necesita para evitar el contacto anión-anión, si se supone que los pares más cercanos de catión-anión se tocan?

Resp. *a*) 4; *b*) 4; *c*) 109°28′; *d*) 0.225

10.20. ¿Por qué el ZnS no cristaliza con la estructura del NaCl? (*Sugerencia:* Vea el problema 10.15.)

Resp. La relación r_+/r_- es 0.402, demasiado baja para evitar contacto entre aniones en la estructura del NaCl.

10.21. Calcule el factor de empacamiento de esferas que ocupen *a*) una estructura cúbica centrada en el cuerpo, y *b*) una estructura cúbica simple, donde en ambos casos los vecinos más próximos están en contacto.

Resp. *a*) 0.680; *b*) 0.524

10.22. Muchos óxidos minerales se pueden concebir como una red de iones óxido centrada en las caras, con los cationes distribuidos dentro de los huecos tetraédricos y octaédricos. Calcule la constante de red, *a*, para una red de O^{2-} centrada en las caras. Si los cationes ocupan todos los huecos octaédricos en el MgO y el CaO, calcule *a* para esos minerales. Use los datos de la tabla 10-1.

Resp. Para una red de óxido, $a = 396$ pm. Con los iones magnesio y calcio en los huecos octaédricos, se interrumpe el contacto anión-anión y el valor de *a* aumenta a 410 y 478 pm, respectivamente.

10.23. El yoduro de litio cristaliza en la red de NaCl, a pesar de que r_+/r_- es menor que 0.414. Su densidad es 3.49 g/cm^3. Con estos datos calcule el radio iónico del ion yoduro.

Resp. El radio iónico calculado es 224 pm. El valor de la tabla 10-1 es 216 pm.

10.24. El bromuro de talio(I) cristaliza en la red del CsCl. Su densidad es 7 557 kg/m^3 y el lado *a* de su celda unitaria es 397 pm. Con estos datos estime el número de Avogadro.

Resp. 6.01×10^{23} moléculas/mol

FUERZAS EN LOS CRISTALES

10.25. Se puede usar el aluminio en cables eléctricos, y con frecuencia en líneas de alta tensión, porque es un conductor de electricidad razonablemente bueno y por su peso ligero. El radio atómico del Al es 1.431 Å y un cristal de Al es cúbico centrado en las caras. *a*) Calcule la longitud de la arista del cubo en un cristal. *b*) ¿Cuál es la cantidad de vecinos cercanos para cada átomo en el cristal?

Resp. *a*) 21.02 Å; *b*) 12

10.26. Calcule la densidad teórica del aluminio y compárela con la densidad publicada, 2.702 g/cm^3. Consulte el problema anterior.

www.FreeLibros.com

Resp. 2.7023, calculada. La densidad teórica es igual a la densidad publicada si se consideran las mismas cantidades de cifras significativas.

10.27. En el amoniaco sólido, cada molécula de NH_3 tiene otras seis moléculas de NH_3 como vecinos cercanos. El valor de ΔH de sublimación del NH_3 en su punto de fusión es 30.8 kJ/mol, y el valor estimado de ΔH de sublimación, en ausencia de puentes de hidrógeno, es 14.4 kJ/mol. ¿Cuál es la fuerza de un puente de hidrógeno en el amoniaco sólido?

Resp. 5.5 kJ/mol

10.28. ¿Cuál de los dos cristales en cada uno de los casos siguientes tiene el mayor punto de fusión? ¿Por qué? *a*) Cs o Ba; *b*) Si o P_4; *c*) Xe o Kr; *d*) MgF_2 o $CaCl_2$.

Resp. *a*) Ba, el mar de electrones tiene mayor densidad; *b*) Si, la red de enlaces covalentes en comparación con el cristal molecular; *c*) Xe, mayor número atómico equivale a mayores fuerzas de London; *d*) MgF_2, tanto cationes como aniones son más pequeños.

10.29. Explique las diferencias de los puntos de fusión entre *a*) y *b*); entre *c*) y *d*), y entre estas dos diferencias, de acuerdo con la figura 10-8.

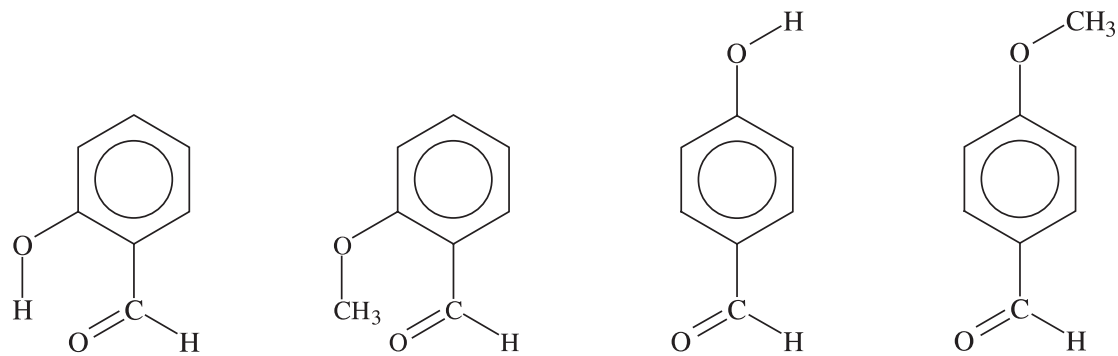


Figura 10-8

Resp. Las fuerzas en los cristales de *b*) y *d*) son principalmente de van der Waals. Los compuestos *a*) y *c*), que contienen al grupo polar hidróxido, son capaces de formar puentes de hidrógeno. En el caso de *c*), los puentes de hidrógeno se forman entre el hidróxido de una molécula y el oxígeno del enlace doble de la molécula vecina, y la atracción *inter*molecular (entre moléculas) produce un aumento muy grande del punto de fusión, en comparación con *d*) que no forma puentes de hidrógeno. En el caso de *a*), la estructura molecular permite la formación de puentes de hidrógeno *intra*moleculares (dentro de una molécula) entre el grupo hidróxido de cada molécula y el oxígeno con enlace doble de la misma molécula; en ausencia de puentes de hidrógeno *inter*moleculares fuertes, la diferencia en el punto de fusión comparado con la sustancia de referencia *b*) debe ser pequeña, quizá relacionada con diferencias en la estructura cristalina, o con las fuerzas de van der Waals, que deben ser un poco mayores para *b*) que para *a*), debido al grupo CH_3 adicional.

FUERZAS EN LOS LÍQUIDOS

10.30. ¿Qué líquido, de cada uno de los pares siguientes, tiene el punto de ebullición más alto? ¿Por qué?
a) $CH_3CH_2CH_2OH$ o $HOCH_2CH_2OH$; *b*) $CH_3CH_2CH_3$ o CH_3CH_2F; *c*) Xe o Kr; *d*) H_2O o H_2S; *e*) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ o $CH_3CH_2CH_2CH_3$.

Resp. *a*) $HOCH_2CH_2OH$, con dos veces más puentes de H por molécula; *b*) CH_3CH_2F, gran momento dipolar; *c*) Xe, mayor número atómico, mayores fuerzas de London; *d*) H_2O, fuertes puentes de H. *e*) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, molécula más larga, mayor superficie de contacto intermolecular.

www.FreeLibros.com

10.31. ¿Cuáles de los siguientes pares de líquidos son *miscibles* (se pueden mezclar)? ¿Por qué? *a*) Butano (C_4H_{10}) y pentano (C_5H_{12}); *b*) butano y agua; *c*) 1 butanol (C_4H_9OH) y agua.

Resp. *a*) Son miscibles; las fuerzas de atracción entre moléculas iguales y diferentes son aproximadamente iguales. *b*) No son miscibles; al mezclarse se romperían los fuertes puentes de H del agua; no hay una atracción especialmente fuerte entre las moléculas distintas que la compensen. *c*) Son miscibles, ambos componentes forman puentes de hidrógeno. La ruptura de los puentes de hidrógeno del agua se compensa con la formación de puentes de H entre moléculas distintas.

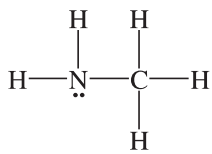
10.32. Explique por qué el UF_6 (masa molecular 352) es más volátil que el $SbCl_5$ (masa molecular 299).

Resp. Las fuerzas intermoleculares son mayores para el $SbCl_5$, porque los átomos *externos* tienen mayor valor de Z y las fuerzas de London son mayores que en el UF_6.

10.33. Explique por qué el agua se disuelve en acetona (CH_3COCH_3), pero no en hexano (C_6H_{14}).

Resp. Cuando se disuelve el agua se requiere una gran cantidad de energía para romper sus puentes de hidrógeno. Esa energía se compensa en la acetona por la formación de puentes de hidrógeno entre el agua y el átomo de oxígeno de CH_3COCH_3, pero no hay interacción fuerte que la compense en el hexano.

10.34. Examine la estructura de la metilamina, $H_2N—CH_3$, e indique si es soluble en agua.



Resp. El par de electrones asociados con el nitrógeno puede atraer el hidrógeno del agua (formación de puentes de hidrógeno), provocando una fuerte atracción. La conclusión es que este compuesto sí es soluble en agua.

www.FreeLibros.com

OXIDACIÓN-REDUCCIÓN 11

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Hasta ahora no se ha puesto especial interés en ecuaciones cuyos participantes cambian de carga. Ese tipo de ecuaciones es muy común y es importante comprenderlas. El balanceo de ecuaciones es una aplicación de la *ley de la conservación de la materia*, donde se hace una contabilidad completa de la materia durante el proceso de balanceo. Eso quiere decir que se debe considerar *toda* la materia, hasta el punto de contabilizar los electrones.

Las reacciones donde hay un cambio en las cargas de algunos o todos los reactivos se llaman reacciones de *oxidación-reducción* (*redox*). Como hay cambios en la carga se pueden manejar ecuaciones que incluyen electrones para mostrar la movilidad de éstos de un participante en la reacción a otro. La reacción de cobre metálico con azufre es un ejemplo de reacción de oxidación-reducción.

$$Cu + S \rightarrow CuS$$

Durante la reacción, el cobre comienza como un átomo neutro (0) y adquiere una carga (+2). Al mismo tiempo, el azufre, que también es un átomo neutro (0) en el lado izquierdo, adquiere una carga (−2) en el lado derecho. Observe que en uno de los reactivos aumenta la carga (0→ +2), mientras que en el otro disminuye (0→ −2).

Como reconocimiento de los cambios de carga del cobre y el azufre en esta reacción, se pueden escribir reacciones que indiquen esos cambios. Además, es posible escribir reacciones que muestren los cambios por separado, de la manera siguiente:

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \qquad \text{y} \qquad S + 2e^- \rightarrow S^{2-}$$

A estas dos reacciones se les llama *semirreacciones*. Las semirreacciones toman en cuenta toda la materia que interviene en la reacción y hasta muestran la transferencia de los electrones. Observe que los electrones liberados por uno de los átomos los toma el otro, como lo señala la *ley de la conservación de la materia*.

La semirreacción del cobre es una *reacción de oxidación*, mientras que la reacción del azufre es una *reacción de reducción*. Las definiciones formales son: *i*) la *oxidación* es el resultado de una pérdida de electrones, y *ii*) la *reducción* es el resultado de una ganancia de electrones. Un truco para aclarar la terminología es imaginar que en una reacción de *reducción*, *se reduce la carga* (***reducción*** de la carga, $S^0 \rightarrow S^{2-}$). Como las dos semirreacciones deben ocurrir al mismo tiempo, la otra reacción, que es de oxidación, se presenta cuando aumenta la carga ($Cu \rightarrow Cu^{2+}$). Lo importante es que si hay una reacción de reducción, ***tiene que*** haber una reacción de oxidación. Y, claro está, lo inverso es cierto.

www.FreeLibros.com

NÚMERO DE OXIDACIÓN

No siempre es obvio saber, sólo con las cargas, si una sustancia se está oxidando, reduciendo o no participa en esos procesos. Por ejemplo, el MnO_2 reacciona con ácido clorhídrico y forma, entre otras cosas, el ion Mn^{2+} y cloro gaseoso, Cl_2. El cloro neutro, Cl_2, procede del ion cloruro, Cl^-, lo cual es un proceso de oxidación ($2\ Cl^- \rightarrow Cl_2$). Sin embargo, como el manganeso tiene carga en ambos casos, MnO_2 y Mn^{2+}, sería fácil pasar por alto que haya habido un cambio de carga ($Mn^{4+} \rightarrow Mn^{2+}$, una reducción). La forma en la que en este caso se llegó a las conclusiones requiere que las cargas (términos equivalentes: *números de oxidación, estado de oxidación, estado de valencia* y *valencia*) se determinen para cada una de las sustancias en forma individual (átomos individuales o iones de átomos de una especie) y se comparen en el lado izquierdo y el lado derecho de la reacción, como se hizo en los paréntesis anteriores, en este párrafo. En otras palabras, no hay atajos, se deben hacer las comparaciones, y la determinación de la oxidación y la reducción deben ser adecuadas.

Otro ejemplo es la reacción del ácido *arsenioso*, H_3AsO_3 con I_2, durante la cual se produce el ion arseniato, $HAsO_4^{2-}$, junto con el ion yoduro, I^- ($H_3AsO_3 + I_2 \rightarrow HAsO_4^{2-} + I^-$, incompleta y sin balancear). Como el yodo se reduce (de yodo neutro al anión), el arsénico del ácido se debe oxidar. La acción del arsénico se torna evidente al examinar su número de oxidación, determinado por los demás elementos que forman el ácido y el ion. Tenga presente que el número de oxidación del hidrógeno es $+1$ y el del oxígeno es -2, que es casi siempre el caso con estos dos elementos.

H_3AsO_3	la carga neta 0 se determina por	$H_3\ \ As\ \ O_3$ $+3\ \ \underline{+\mathbf{3}}\ \ -6 = 0$ (carga neta)
$HAsO_4^{2-}$	la carga neta -2 se determina por	$H\ \ As\ \ O_4^{2-}$ $+1\ \ \underline{+\mathbf{5}}\ \ -8 = -2$ (carga neta)

Observe que número de oxidación no es lo mismo que carga formal (capítulo 9). La carga formal se basa en un mapa que se intenta hacer de la distribución de la carga real en una molécula o ion, considerando la estructura detallada y los enlaces. El número de oxidación es un concepto más simple, que no requiere información sobre variables electrónicas como enlaces sencillos o múltiples, y estructuras de octeto y no de octeto. Los números de oxidación se calculan directamente a partir de la fórmula. Hay dos reglas básicas para asignar el número de oxidación, que son:

1. En los compuestos **iónicos** binarios, el número de oxidación es la carga por átomo.

EJEMPLO 1 El $CdCl_2$ es un compuesto iónico y se puede representar con $Cd^{2+}(Cl^-)_2$ para indicar su carácter iónico. Los iones cadmio y cloruro tienen los números de oxidación $+2$ y -1, porque éste es un compuesto iónico; no se comparten electrones y, en consecuencia, no hay cargas parciales. En el Hg_2Cl_2 se considera que cada mercurio en Hg_2^{2+} tiene $+1$. El ion cloruro tiene -1, como en el $CdCl_2$.

2. En los compuestos **covalentes** (no iónicos), los electrones involucrados en la formación de enlaces no se transfieren por completo de uno a otro elemento, sino que se comparten más o menos por igual entre los átomos del enlace. Para fines de establecer números de oxidación, la práctica es asignar (artificialmente) cada electrón de enlace a un átomo específico. Si los átomos son de la misma clase (Cl_2, N_2, C en el $H_3C—CH_3$), la mitad de los electrones de enlace se asignan a cada uno de los dos átomos. Si los átomos son diferentes, todos los electrones del enlace se asignan al átomo que tenga mayor electronegatividad (capítulo 9). *Nota:* Hay corolarios como los siguientes:

   a) El número de oxidación de un elemento **libre** (no combinado) es cero (0).

EJEMPLO 2 En el caso de moléculas diatómicas y otras moléculas de los mismos átomos (como la de S_8), un electrón de un enlace se asigna a un átomo, y el otro electrón se asigna al otro átomo. Por ejemplo, en el caso del H_2 (H—H), un electrón va a cada uno de los hidrógenos.

   b) El número de oxidación del hidrógeno en los compuestos suele ser $+1$, excepto en el caso de los hidruros metálicos, H^-.

EJEMPLO 3 En el NH_3, el átomo de nitrógeno está unido directamente a cada uno de los átomos de hidrógeno. Como el nitrógeno es más electronegativo que el hidrógeno, todos los electrones de enlace se asignan al nitrógeno. Cada hidrógeno, menos su

www.FreeLibros.com

electrón, hace entonces el papel de un ion positivo (H^+) para que el compuesto tenga una carga cero ($N^{-3} + 3H^+$), que es lo que se necesita. Es interesante que esta asignación de cargas sea totalmente arbitraria, porque la molécula de amoniaco no se ioniza en agua y no libera iones H^+ (¡es NH_3 y no H_3N!).

Por ser más electronegativos que el calcio, a cada hidrógeno, en el CaH_2, se le asignan los dos electrones de cada enlace, haciendo que el ion hidrógeno sea el anión hidruro, H^-.

c) El número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es -2, excepto en los peróxidos (-1 en cada O_2^{2-}) o en los compuestos con flúor, donde puede ser positivo.

d) La suma de los números de oxidación de todos los átomos de un compuesto es igual a cero (0).

e) La suma de los números de oxidación de todos los átomos de un ion es igual a su carga.

EJEMPLO 4 En el $HClO_4$, el estado de oxidación del cloro es $+7$, lo cual se apega al corolario *d*).

$$\begin{array}{cccc} H & Cl & & O_4 \\ +1 & +7 & +4(-2) & = 0 \end{array}$$

En el CO_3^{2-}, el estado de oxidación del C es $+4$, de acuerdo con el corolario *e*).

$$\begin{array}{cc} C & O_3{}^{2-} \\ +4 & +3(-2) = -2 \end{array}$$

AGENTES OXIDANTES Y REDUCTORES

Toda reacción química tiene una fuerza impulsora, una razón por la que se efectúa de esa manera. Se puede decir que la razón por la que se llevan a cabo las reacciones de oxidación-reducción es porque un átomo cede electrones y otro los acepta. También es posible afirmar que un elemento toma los electrones de otro. Hay cierta terminología, que se describirá más adelante, que se basa en estas ideas. Observe la ecuación:

$$Cu + S \rightarrow CuS$$

De las descripciones anteriores en este capítulo se sabe que el azufre se reduce y que el cobre se oxida durante la reacción. Si se adopta el papel más activo se podría decir que el azufre *causa* que el cobre se oxide; se puede decir que el azufre es un *agente oxidante*, suponiendo que es la causa de la oxidación. Por otra parte, el cobre provoca la reducción del azufre, por lo que el cobre es el *agente reductor*.

EJEMPLO 5 Indique cuáles son los agentes reductor y oxidante en la reacción:

$$H_2SO_4 + HI = H_2SO_3 + I_2 \qquad \text{(La reacción está incompleta y sin balancear)}$$

Como el hidrógeno tiene estado de oxidación $+1$ y los oxígenos -2 (ninguno cambia su número de oxidación durante la reacción), se puede determinar que el azufre pasa de estado de oxidación $+6$ a $+4$, y que el yodo pasa de -1 a 0. Cuando el azufre se reduce, el yodo es el agente reductor. Cuando el yodo se oxida, el azufre es el agente oxidante. (Observe que ni el oxígeno ni el hidrógeno cambian de carga.)

NOTACIÓN IÓNICA PARA LAS ECUACIONES

Se pueden escribir reacciones de oxidación-reducción excluyendo los *iones espectadores*, que son aquellos que no cambian de número de oxidación durante una reacción. Un método alternativo para escribir las reacciones de oxidación-reducción consiste en incluir todos los iones y compuestos que intervienen y no eliminar los iones espectadores ni los elementos que no cambian de número de oxidación. Con esta técnica se identifican los compuestos iónicos en la reacción y se usa una serie de convenciones.

1. Las sustancias iónicas se escriben en la forma iónica sólo si los iones se separan entre sí en el medio de reacción (que es agua, con más frecuencia). La notación convencional para las reacciones que implican sal sólida sería NaCl, porque los iones en el sólido están unidos en el cristal. Sin embargo, las reacciones con sal en disolución se deben

www.FreeLibros.com

indicar con los iones Na^+ y Cl^-, o únicamente con uno de estos dos iones, si sólo el sodio, *o bien* el cloro, tienen un cambio de número de oxidación. Las sales muy insolubles, como CuS y $CaCO_3$, se escriben en su forma neutra (compuestos, no iones).

2. Las sustancias parcialmente ionizadas se escriben en forma iónica sólo si es apreciable el grado de ionización (un 20% o más). El agua, que se ioniza en menos de una parte en cien millones, se escribe H_2O (o de ser necesario, HOH). Los ácidos fuertes, como HCl y NHO_3, pueden escribirse en la forma ionizada, pero los ácidos débiles, como los ácidos nitroso, acético y sulfuroso, se escriben en su forma molecular (HNO_2, $HC_2H_3O_2$ y H_2SO_3). El amoniaco, una base débil, se escribe NH_3. El hidróxido de sodio, una base fuerte, se escribe en forma ionizada cuando está en disolución acuosa.

3. Algunos iones complejos son tan estables que fuera del complejo no existen uno ni más grupos, de los cuales están formados, en cantidades apreciables. En ese caso se escribe la fórmula completa del complejo. El ion ferricianuro se escribe $[Fe(CN)_5]^{3-}$ y no como iones separados hierro(III) y cianuro. De igual modo, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ es la notación común para el ion complejo, de color azul, que forma las sales de cobre(II) en disoluciones en amoniaco.

4. En este capítulo se usará una convención mixta como ayuda para indicar si determinado compuesto se puede escribir en la forma ionizada. Se usará Na^+Cl^-, $Ba^{2+}(NO_3^-)_2$ y otras notaciones similares para indicar que los compuestos son iónicos. Naturalmente, los compuestos se pueden expresar con las fórmulas moleculares NaCl y $Ba(NO_3)_2$, que funcionan muy bien para quienes están familiarizados con las reglas de solubilidad. Aquí no se presentarán estas reglas, porque es preferible concentrarse en balancear las ecuaciones sin distraerse en investigar, al mismo tiempo, las reglas de solubilidad.

BALANCEO DE ECUACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Previamente se usó una técnica para balancear ecuaciones químicas haciendo pruebas con números, y si no daban resultados, se cambiaban hasta llegar a la relación adecuada. Tal técnica, que con frecuencia se llama método de *prueba y error*, puede no funcionar bien con las ecuaciones de oxidación-reducción. Suele parecer que una ecuación esté balanceada en cuanto a partículas, pero los electrones pueden no encontrarse balanceados, lo cual se aprecia al tener una carga neta diferente en cada lado de la ecuación (¡se crean o se destruyen e^-!).

Existen unas reglas básicas para escribir las oxidaciones y reducciones, para que puedan predecirse los productos al momento de examinar los reactivos. Algunas de esas reglas son las siguientes:

a) Si se reduce un halógeno libre, el producto debe ser el anión halogenuro (número de oxidación -1).

b) Si un metal sólo tiene un número de oxidación positivo y se oxida, el número de oxidación del producto sólo puede ser ese número de oxidación.

c) Las reducciones del ácido nítrico concentrado, HNO_3, forman NO_2. La reducción del ácido nítrico diluido puede formar NO, N_2, NH_4^+ u otros productos, dependiendo de la naturaleza del agente reductor y del grado de dilución.

d) El MnO_2 y el ion permanganato, MnO_4^-, se reducen a Mn^{2+} en disolución ácida. El producto de reducción del permanganato en disolución neutra o básica (alcalina) puede ser MnO(OH), MnO_2 o MnO_4^{2-}.

e) Si se reduce un peróxido, el producto de la reducción debe contener oxígeno con el estado de oxidación -2, como en H_2O u OH^-. Si se oxida un peróxido se forma oxígeno molecular y es posible que se forme un superóxido.

f) El dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, se reduce en disolución ácida a Cr^{3+}.

Para escribir reacciones de oxidación-reducción se usan dos estilos generales. El primero incluye todas las especies presentes en la reacción, es decir, no se deja nada afuera, aun cuando sea un ion espectador. En este estilo, los ácidos y las bases se escriben en la ecuación. En el segundo estilo se dejan fuera los espectadores. Como el anión en los ácidos y el catión en las bases con frecuencia son espectadores (iones comunes a uno o más de los compuestos en la reacción), la naturaleza ácida o básica del medio de reacción se puede indicar poniendo las palabras *ácido* o *base* sobre la flecha o junto a la ecuación.

www.FreeLibros.com

Método de las semirreacciones

El *método de las semirreacciones* es una forma de balancear las ecuaciones de oxidación-reducción en el que se reconoce la oxidación y la reducción con reacciones separadas. En las reacciones se incluye la cantidad de electrones que se transfiere y la naturaleza de la transferencia (ganancia o pérdida). Los pasos de esta técnica son:

1. Identifique los átomos que se oxidan y los que se reducen.
2. Escriba la semirreacción de reducción.
   a) Asegúrese que el átomo que se reduce esté balanceado (la misma cantidad en ambos lados).
   b) Agregue electrones en el lado izquierdo; el átomo que se reduce toma esos electrones.
   c) Si es necesario balancee la semirreacción,
      i) Use H^+ y H_2O para balancear la ecuación, si la disolución es ácida.
      ii) Use OH^- y H_2O para balancear la ecuación, si la disolución es básica.
3. Escriba la semirreacción de oxidación.
   a) Asegúrese que el átomo que se oxida esté balanceado (la misma cantidad en ambos lados).
   b) Agregue electrones en el lado derecho; son electrones que libera el átomo que se oxida.
   c) Si es necesario balancee la semirreacción,
      i) Use H^+ y H_2O para balancear la ecuación, si la disolución es ácida.
      ii) Use OH^- y H_2O para balancear la ecuación, si la disolución es básica.

   El resultado de los procesos 1 a 3 serán semirreacciones separadas, respecto a las partículas atómicas y a las cargas netas en ambos lados (carga en la izquierda = carga en la derecha).
4. Las semirreacciones se pueden sumar para obtener una *reacción neta*, que es la reacción de oxidación-reducción. Sin embargo, esta suma no puede hacerse a menos que la cantidad de electrones sea igual en ambos lados de la reacción; por convenio entre químicos, no se escriben los electrones en las reacciones de suma. La forma en que se realizan los ajustes es conservar la relación de coeficientes en la semirreacción individual balanceada, multiplicando todos los participantes en una ecuación por el mismo número. La meta es tener la misma cantidad de electrones en ambos lados de las semirreacciones. Entonces los electrones se pueden simplificar algebraicamente al sumar las semirreacciones. Como la ecuación de suma no debe tener coeficientes divisibles entre un factor común, se acostumbra seleccionar números que produzcan la mínima cantidad de electrones para su simplificación.
5. Sume las semirreacciones y simplifique los participantes que sean iguales en ambos lados, así como los electrones. Tome en cuenta que en la reacción total no habrá electrones ni habrá agua, ion hidrógeno o ion hidróxido *en ambos lados de la reacción total*.
6. Es aconsejable asegurarse que toda la materia del lado izquierdo de la ecuación sea igual a la del lado derecho. También se debe comprobar que la carga neta del lado izquierdo de la reacción sea igual que la del lado derecho. La última comprobación, antes de decir que la ecuación está correctamente balanceada y escrita, consiste en verificar que los coeficientes no se puedan dividir entre un mismo número. Naturalmente, si en alguna de estas comprobaciones surge un problema, es indispensable repasar los pasos anteriores y corregir lo necesario. No se debe adivinar, ¡la ecuación está bien balanceada o no!

Domine el método de las semirreacciones antes de estudiar electroquímica. El estudio de la electroquímica se basa en el reconocimiento de la oxidación y la reducción, la comprensión de las semirreacciones y la capacidad de balancear reacciones de oxidación-reducción. Debido a estos factores, en este libro se hará hincapié en el método de las semirreacciones.

www.FreeLibros.com

Método del estado de oxidación

Este método para balancear reacciones de oxidación-reducción es parecido al método de las semirreacciones. En este método no se escriben por separado las semirreacciones. Tenga presente que, aunque la explicación es mucho más corta que la anterior, el proceso no lo es.

1. Escriba la ecuación completa que incluya, como fórmulas principales, las de los reactivos y productos que contengan los elementos que sufran un cambio en su número de oxidación.
2. Determine el *cambio* de número de oxidación que sufre un elemento del agente oxidante. La cantidad de electrones ganados es igual a este cambio multiplicado por la cantidad de átomos que sufre el cambio (balanceo de los átomos).
3. Determine el agente reductor y su *cambio*. Queda identificada la cantidad de electrones que pierde, multiplicada por la cantidad de átomos que sufren el cambio.
4. En la ecuación, multiplique las fórmulas principales por los números necesarios para hacer que se iguale la cantidad de electrones ganados y perdidos.
5. Por inspección, asigne los coeficientes adecuados para el resto de la ecuación (las sustancias que no cambian).
6. Compruebe la ecuación final contando la cantidad de átomos de cada elemento en ambos lados. También, es relevante asegurarse de que la carga neta en los lados izquierdo y derecho de la ecuación sea la misma.

PROBLEMAS RESUELTOS

FÓRMULAS Y NÚMERO DE OXIDACIÓN

11.1. Suponiendo los números de oxidación de H^+, O^{2-} y F^- determine los números de oxidación de los demás elementos en: *a*) PH_3; *b*) H_2S; *c*) CrF_3; *d*) H_2SO_4; *e*) H_2SO_3; *f*) Al_2O_3.

Recuerde que la carga neta en cualquier compuesto es cero (0):

a) PH_3: H_3 representa una suma de números de oxidación de $+3$ ($+1$ para cada H). El número de oxidación del P debe ser -3, porque la suma de los números de oxidación de todos los átomos en un compuesto debe ser igual a cero.

b) H_2S: como el número de oxidación total para el hidrógeno es $+2$, el del azufre debe ser -2.

c) CrF_3: como el número de oxidación total para el flúor es -3, el del cromo debe ser $+3$.

d) H_2SO_4: el número de oxidación total para el H_2 es $+2$; el número de oxidación total para el O_4 es -8; entonces, el número de oxidación del azufre debe ser $+6$, porque el total del hidrógeno y oxígeno es $+2 - 8 = -6$.

e) H_2SO_3: el número de oxidación total para el H_2 es $+42$; el número de oxidación para O_3 es -6. Entonces, como el total para hidrógeno y oxígeno es $+2 - 6 = -4$, el número de oxidación del azufre debe ser $+4$.

f) Al_2O_3: como el número de oxidación total para el oxígeno es -6, el total para el aluminio debe ser $+6$. Sin embargo, hay dos átomos de Al por unidad fórmula, por lo que el número de oxidación para cada Al es $+3$.

BALANCEO DE ECUACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

11.2. Balancee la ecuación de oxidación-reducción $H^+NO_3^- + H_2S \rightarrow NO + S + H_2O$.

Método de las semirreacciones

a) El nitrógeno es el elemento que se reduce ($+5 \rightarrow +2$). La semirreacción es:

$$NO_3^{1-} \rightarrow NO$$

www.FreeLibros.com

Como hay un átomo de nitrógeno a cada lado de la ecuación se puede considerar su reducción e incluir los electrones que intervienen. La idea es sumar electrones para explicar el cambio de carga.

$$3e^- + NO_3^{1-} \rightarrow NO$$

El oxígeno no está balanceado, y se indicó que, en una ecuación, se puede agregar agua. El agua se necesita en el lado derecho.

$$3e^- + NO_3^{1-} \rightarrow NO + 2H_2O$$

Debe haber algún hidrógeno en el lado izquierdo, porque se han puesto hidrógenos en el lado derecho. Como la reacción se efectúa en solución ácida (HNO_3 y H_2S) se usará H^+ para balancearlo. (Observe que la carga neta en el lado izquierdo es igual a la del lado derecho.)

$$4H^+ + 3e^- + NO_3^{1-} \rightarrow NO + 2H_2O$$

b) En la reacción de oxidación interviene el cambio en el azufre, de -2 a 0:

$$S^{2-} \rightarrow S$$

En el siguiente paso se indican los electrones (2 en el lado derecho).

$$S^{2-} \rightarrow S + 2e^-$$

c) Para realizar la suma de las dos semirreacciones, éstas se deben plantear de modo que se simplifiquen los electrones. Si se multiplica la reacción de reducción (N) por 2 y la de oxidación (S) por 3, se llegará a seis electrones en cada lado.

$$2(4H^+ + 3e^- + NO_3^{1-} \rightarrow NO + 2H_2O)$$
$$3(S^{2-} \rightarrow S + 2e^-)$$

Entonces se pueden sumar las dos semirreacciones para llegar a la suma de reacciones.

$$3S^{2-} + 8H^+ + 2NO_3^{1-} \rightarrow 2NO + 3S + 4H_2O \quad \text{o bien} \quad 3H_2S + 2HNO_3 \rightarrow 2NO + 3S + 4H_2O$$

Método del estado de oxidación

Para la reducción: se determina que el número de oxidación del N cambia de $+5$ en el lado izquierdo a $+2$ en el lado derecho. Una forma de señalar el cambio consiste en escribir las cargas sobre el elemento implicado, en ambos lados, e indicar la pérdida o ganancia de electrones, arriba de la ecuación.

$$\overset{+\mathbf{3e^-}}{\overset{+5\text{————}+2}{H^+NO_3^- + H_2S \rightarrow NO + S + H_2O}}\quad \text{(reacción de reducción, ganancia de electrones)}$$
$$\overset{-2\text{————}0}{}$$
$$\overset{-\mathbf{2e^-}}{}\quad \text{(reacción de oxidación, pérdida de electrones)}$$

Para la oxidación: se determina que el azufre cambia su carga de -2 a 0, y se indica el cambio y los electrones abajo de la ecuación.

A continuación se determinan los factores con los que se simplifican los electrones. Para lograr la anulación se multiplican los participantes en la reducción, incluyendo los electrones transferidos, por 2. Se multiplican por 3 los participantes en la oxidación, incluyendo los electrones transferidos. Se simplificarán los electrones y, entonces,

$$2H^+NO_3^- + 3H_2S \rightarrow 2NO + 3S + H_2O$$

www.FreeLibros.com

Al inspeccionar la ecuación se observa que tanto el hidrógeno como el oxígeno permanecen sin balancear. Se puede balancear el hidrógeno multiplicando el agua por 4, para que la cantidad de hidrógenos sea 8 en ambos lados.

$$2H^+NO_3^- + 3H_2S \rightarrow 2NO + 3S + 4H_2O$$

Al contar los oxígenos en ambos lados se ve que están balanceados. Al volver a comprobar los átomos se observa que la ecuación está balanceada.

11.3. Balancee la reacción siguiente:

$$K^+MnO_4^- + K^+Cl^- + (H^+)_2SO_4^{2-} \rightarrow Mn^{2+}SO_4^{2-} + (K^+)_2SO_4^{2-} + Cl_2 + H_2O$$

El primer paso consiste en escribir las semirreacciones y se optará por hacerlo sin espectadores. Las semirreacciones se balancean con referencia a los átomos que se oxidan y se reducen, Mn y Cl.

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$$
$$2Cl^- \rightarrow Cl_2$$

El siguiente paso consiste en identificar la cantidad de electrones en cada cambio y colocarlos en forma adecuada.

$$5e^- + MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} \qquad \text{(reacción de reducción)}$$
$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^- \qquad \text{(reacción de oxidación)}$$

Se observa que la reacción del cloro está balanceada (átomos y cargas), pero que la reacción del manganeso no. Si se suman cuatro moléculas de agua en el lado derecho se balanceará el oxígeno. Con ello, además se agrega hidrógeno en el lado derecho y no hay hidrógenos en el lado izquierdo. Como el medio de reacción contiene H_2SO_4 se puede usar H^+ para balancear la semirreacción.

$$8H^+ + 5e^- + MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$$

El último paso antes de sumar las semirreacciones consiste en multiplicar por los factores adecuados para simplificar los electrones.

$$2(8H^+ + 5e^- + MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O) \quad \text{se transforma en} \quad 16H^+ + \cancel{10}e^- + 2MnO_4^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$$
$$5(2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-) \quad \text{se transforma en} \quad 10Cl^- \rightarrow 5Cl_2 + \cancel{10}e^-)$$

Con los pasos anteriores se pueden sumar las semirreacciones.

$$16H^+ + 2MnO_4^- + 10Cl^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

Si se observa la reacción original al principio del problema se pueden reponer los espectadores en las cantidades adecuadas para formar los compuestos. Una comprobación de los átomos y las cargas netas asegura que la ecuación queda balanceada.

$$2K^+MnO_4^- + 10K^+Cl^- + 8(H^+)_2SO_4^{2-} \rightarrow 2Mn^{2+}SO_4^{2-} + 6(K^+)_2SO_4^{2-} + 5Cl_2 + 8H_2O$$

11.4. Balancee la siguiente reacción de oxidación-reducción:

$$(K^+)_2Cr_2O_7^{2-} + HCl \rightarrow K^+Cl^- + Cr^{3+}(Cl^-)_3 + Cl_2 + H_2O$$

Las ecuaciones que se balancearon antes eran bastante directas; cada uno de los elementos que intervenían en las oxidaciones y reducciones sólo apareció una vez en cada lado. Esta ecuación es diferente, porque el cloro aparece en más de un lugar a la derecha. No todo el cloro toma parte en un cambio de número de oxidación. Observe que el Cl^- está en el HCl de la izquierda y también en el $CrCl_3$ de la derecha. Además, algo del Cl^- del HCl se oxida a Cl_2 (neutro). Sin embargo, este comportamiento dual del cloro no causa problemas.

www.FreeLibros.com

Al usar el método de semirreacciones se separan las semirreacciones de oxidación y reducción, y después se balancean. Se usará H_2O (la reacción es en disolución) y H^+ (medio ácido por la presencia de HCl).

Semirreacción de reducción	$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow Cr^{3+}$
Balanceo de cromo	$Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$
Adición de electrones	$6e^- + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$
Balanceo de oxígeno	$6e^- + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$
Balanceo de hidrógeno	$14H^+ + 6e^- + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (disolución ácida, HCl)
Semirreacción de oxidación	$Cl^- \rightarrow Cl_2$
Balanceo del cloro	$2Cl^- \rightarrow Cl_2$
Adición de electrones	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$

En el siguiente paso se multiplican las semirreacciones por factores para asegurarse de que los electrones se simplifiquen cuando se sumen las semirreacciones.

$$\begin{array}{ll} \times 1 \text{ (sin cambio)} & 1(14H^+ + 6e^- + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O) \\ \times 3 & 3(2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-) \end{array}$$

El siguiente paso consiste en sumar las dos semirreacciones.

$$\begin{array}{r} 14H^+ + 6e^- + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \\ 6Cl^- \rightarrow 3Cl_2 + 6e^- \end{array}$$

La reacción total es: $14H^+ + 6Cl^- + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+} + 3Cl_2 + 7H_2O$

Antes de decir que esta reacción está balanceada se deben revisar los átomos (todo está correcto) y las cargas netas (+6 en la izquierda y en la derecha). Ahora se puede decir que la reacción total está balanceada.

Como originalmente los datos incluyeron cationes y aniones que faltan en la reacción total, es necesario completar la ecuación. Hay 14 hidrógenos en el lado izquierdo, que sólo podrían haber estado unidos al ion cloruro, y son proporcionados por 14HCl. Seis de esos cloruros se compensan en el cloro neutro, $3Cl_2$, en el lado derecho, y quedan 8 cloros más en el lado izquierdo: los dos iones cromo requieren 6 cloruros y el ion potasio toma los 2 iones cloruro restantes (2KCl).

$$(K^+)_2Cr_2O_7^{2-} + 14H^+Cl^- \rightarrow 2K^+Cl^- + 2Cr^{3+}(Cl^-)_3 + 3Cl_2 + 7H_2O$$

11.5. Balancee la siguiente reacción de oxidación-reducción: $FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2$.

Esta reacción no se efectúa en disolución; sin embargo, el balanceo se hace de la misma forma. Las características especiales de esta reacción son:

a) Las cargas del hierro y del azufre no son las comunes. Se supone que el número de oxidación del hierro es +1, debido al número de oxidación del azufre que es −2.

b) El hierro y el azufre del FeS_2 sufren un cambio en su estado de oxidación.

c) Tanto el hierro (+1 a +3) como el azufre (−2 a +4) se oxidan.

d) El producto de la reducción del oxígeno gaseoso está combinado tanto con el hierro como con el azufre.

Se pueden juntar las dos reacciones de oxidación y trabajarse juntas. Las dos reacciones de reducción se pueden trabajar juntas también. Las reacciones, con sus multiplicadores, son:

$$\begin{array}{l} 4(Fe^{+2} + 2S \rightarrow Fe^{3+} + 2S^{+4} + 11e^-) \\ 11(O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}) \end{array}$$

www.FreeLibros.com

Al multiplicar las reacciones para eliminar los electrones y, después, sumar las ecuaciones, queda:

$$4Fe^{+2} + 8S^{-} + 11O_2 \rightarrow 4Fe^{3+} + 8S^{+4} + 22O^{2-}$$

Se juntan los iones para formar los compuestos, y resulta

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

En problemas como éste hay números de oxidación inusuales (S^{-}). Entonces surge una pregunta: "¿Qué sucedería si se seleccionan números de oxidación erróneos?" La respuesta es que se obtendría el mismo resultado siempre que el método se siguiera en forma consistente. Si se hubiera seleccionado $+4$ para el Fe y -2 para el S, el aumento total del estado de oxidación seguiría siendo 11. En otras palabras, lo importante es la *diferencia* en los números de oxidación, y no los números de oxidación exactos.

11.6. Balancee la siguiente reacción de oxidación-reducción que se efectúa en disolución básica:

$$Zn + Na^{+}NO_3^{1-} + Na^{+}OH^{-} \rightarrow (Na^{+})_2ZnO_2^{2-} + NH_3 + H_2O$$

El elemento que se reduce es el nitrógeno, de $+5$ a -3; su semirreacción es:

$$NO_3^{1-} \rightarrow NH_3$$

La cantidad de nitrógenos es igual en ambos lados y a continuación se analiza la carga y los electrones. Como el nitrógeno es $+5$ en el nitrato y -3 en el amoniaco, intervienen 8 electrones.

$$8e^{-} + NO_3^{1-} \rightarrow NH_3$$

El oxígeno y el hidrógeno no están balanceados, y tampoco las cargas netas en los lados izquierdo y derecho. Una forma de balancear la semirreacción se basa en el ion hidróxido, OH^{-}, para balancear las cargas, y después atender los átomos. En las reacciones anteriores, cuando el medio era ácido, se usaron iones hidrógeno y agua. *Se pueden agregar hidróxido y agua, porque la reacción ocurre en un medio básico*. La carga neta en el lado izquierdo es -9 y en el lado derecho es cero. Se agregan $9OH^{-}$ en el lado derecho para balancear las cargas netas.

$$8e^{-} + NO_3^{1-} \rightarrow NH_3 + 9OH^{-}$$

Como hay hidrógenos en el lado derecho y no en el izquierdo, se agregan $6H_2O$ en el lado izquierdo.

$$6H_2O + 8e^{-} + NO_3^{1-} \rightarrow NH_3 + 9OH^{-}$$

Al contar los átomos de oxígeno se observa que hay la misma cantidad en ambos lados: nueve. La semirreacción de reducción está balanceada.

Se toma nota de que el zinc se oxida de 0 a $+2$. La semirreacción de oxidación es:

$$Zn \rightarrow ZnO_2^{2-}$$

Como ya está balanceado el zinc en esta semirreacción, se atenderá a la transferencia de electrones. El cambio de carga del zinc es de 0 a $+2$, lo que indica que perdió 2 electrones.

$$Zn \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2e^{-}$$

También se observa que el oxígeno y las cargas no están balanceados. Como la carga neta en el lado derecho es -4 y el medio es básico, se agrega -4 en el lado izquierdo, en forma de 4 iones hidróxido. Naturalmente, eso equivale a tener que agregar H_2O en el lado derecho para apegarse a la *ley de la conservación de la materia* en cuanto al hidrógeno se refiere.

$$4OH^{-} + Zn \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2e^{-} + 2H_2O$$

Las dos semirreacciones balanceadas se deben multiplicar por factores que aseguren la simplificación de los electrones, para poder sumarlas y obtener la reacción total de oxidación-reducción.

$$1(6H_2O + 8e^{-} + NO_3^{1-} \rightarrow NH_3 + 9OH^{-}) \quad \text{se transforma en} \quad 6H_2O + 8e^{-} + NO_3^{1-} \rightarrow NH_3 + 9OH^{-}$$

$$4(4OH^{-} + Zn \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2e^{-} + 2H_2O) \quad \text{se transforma en} \quad 16OH^{-} + 4Zn \rightarrow 4ZnO_2^{2-} + 8e^{-} + 8H_2O$$

www.FreeLibros.com

Entonces se hacen las simplificaciones adecuadas (e^-, OH^- y H_2O) y se suman las dos semirreacciones.

$$7OH^- + 4Zn + NO_3^{1-} \rightarrow 4ZnO_2^{2-} + NH_3 + 2H_2O$$

Se reponen los iones espectadores y todos los iones en la ecuación.

$$7Na^+OH^- + 4Zn + Na^+NO_3^{1-} \rightarrow 4(Na^+)_2ZnO_2^{2-} + NH_3 + 2H_2O$$

o bien

$$7NaOH + 4Zn + NaNO_3 \rightarrow 4Na_2ZnO_2^{2-} + NH_3 + 2H_2O$$

11.7. En el siguiente procedimiento se maneja la necesidad de agregar iones faltantes para la formación de participantes incompletos en la reacción y se indica cómo determinar y balancear semirreacciones precisando cuáles son los agentes reductores y oxidantes. Se ha estado determinando qué átomos se oxidan y cuáles se reducen; en este ejemplo se amplían las opciones de cómo trabajar las reacciones. La ecuación por balancear es:

$$HgS + HCl + HNO_3 \rightarrow H_2HgCl_4 + NO + S + H_2O$$

o bien

$$HgS + H^+Cl^- + H^+NO_3^{1-} \rightarrow (H^+)_2HgCl_4^{2+} + NO + S + H_2O$$

La semirreacción para el agente oxidante es:

$$4H^+ + NO_3^{1-} + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O$$

La semirreacción para el agente reductor es $S^{2-} \rightarrow S + 2e^-$. Observe que se omitió el mercurio y después se debe reponer, lo cual puede causar problemas. Se podría haber considerado el uso de la semirreacción que incluyera el mercurio.

$$HgS \rightarrow S$$

La falta de balanceo no implica hidrógeno u oxígeno, como se ha tenido en los ejemplos anteriores, sino mercurio. De acuerdo con la ecuación total, la forma en que existe el mercurio entre los productos es el ion $HgCl_4^{2+}$. Si ese ion se agrega en el lado derecho para balancear el mercurio, entonces deben agregarse iones cloruro en el lado izquierdo para balancear el cloro. En general, se permite agregar los iones necesarios para la formación de complejos cuando esa adición no requiere introducir un nuevo estado de oxidación (regla 5).

$$HgS + 4Cl^- \rightarrow S + HgCl_4^{2+} + 2e^- \quad \text{(balanceada)}$$

La ecuación total se obtiene sumando las dos semirreacciones después de multiplicar por los factores adecuados:

$$2(4H^+ + NO_3^{1-} + 3e^- \rightarrow NO + 2H_2O) \quad \text{se transforma en} \quad 8H^+ + 2NO_3^{1-} + 6e^- \rightarrow 2NO + 4H_2O$$

$$3(HgS + 4Cl^- \rightarrow S + HgCl_4^{2+} + 2e^-) \quad \text{se transforma en} \quad 3HgS + 12Cl^- \rightarrow 3S + 3\,HgCl_4^{2+} + 6e^-$$

Entonces, después de simplificar y reponer los espectadores, la reacción total es:

$$3HgS + 2H^+NO_3^{1-} + 12H^+Cl^- \rightarrow 3S + (H^+)_2HgCl_4^{2+} + 2NO + 4H_2O$$

o bien

$$3HgS + 2HNO_3 + 12HCl \rightarrow 3S + H_2HgCl_4 + 2NO + 4H_2O$$

11.8. Complete y balancee la siguiente reacción en disolución ácida:

$$H_2O_2 + MnO_4^- \rightarrow$$

El ion permanganato contiene Mn, que probablemente cambie su número de oxidación. En general, el oxígeno tiene número de oxidación -2 y sigue siendo -2. El Mn tiene $+7$ en el permanganato y el cambio probable sería a $+2$, que requiere $5e^-$ por Mn. Es posible que el Mn^{7+} o el Mn^{2+} se reduzcan a Mn metálico, pero es bastante improbable.

www.FreeLibros.com

En esta reacción, el agente reductor debe ser el H_2O_2 y el único producto de oxidación posible es el O_2.

Al plantear las semirreacciones esperadas, se llega, a partir de ellas, a la reacción balanceada. Esta vez no se hicieron simplificaciones en este paso.

$$\begin{array}{r} 2(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O) \\ 5(H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-) \\ \hline 2MnO_4^- + 16H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O + 10H^+ \end{array}$$

Después de simplificar,

$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5H_2O_2 \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O$$

Las opciones comunes son $KMnO_4$ y H_2SO_4 para el agente oxidante y el ácido, cuando la reacción se efectúa en un laboratorio. Intente escribir la reacción completa usando este agente oxidante y este ácido.

ESTEQUIOMETRÍA EN OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

11.9. Con la reacción balanceada del problema 11.3, calcule la cantidad de Cl_2 producida por la reacción de 100 g de $KMnO_4$.

De acuerdo con la ecuación balanceada, la relación es $2KMnO_4 : 5Cl_2$, que se puede expresar en la forma:

$$2KMnO_4 \rightarrow 5Cl_2$$

Con esta reacción parcial se puede indicar la información vinculada con la relación anterior, arriba de los participantes, y la información del problema, abajo de los participantes. Se usa *w* para representar la masa desconocida.

De la reacción parcial	2mol × 158 g/mol		5 mol × 70.9 g/mol
	$2KMnO_4$	→	$5Cl_2$
De la información del problema	100 g		*w*

Con este planteamiento se puede escribir la relación de moles a masa en ambos lados de la ecuación y relacionarlos entre sí (*relación y proporción*). Observe que se han simplificado moles.

$$\frac{2 \times 158\text{ g } KMnO_4}{100\,g\ KMnO_4} = \frac{5 \times 70.9\text{ g } Cl_2}{w}$$

Se despeja *w*, se simplifican las unidades y se llega al resultado.

$$w = \frac{(5 \times 70.9\text{ g } Cl_2)(100\text{ g } KMnO_4)}{2 \times 158\text{ g } KMnO_4} = 112\text{ g } Cl_2$$

Planteamiento alternativo

El problema también se puede resolver directamente a partir de la ecuación iónica balanceada, que muestra que se producen 5 moléculas de Cl_2 a partir de 2 iones MnO_4^- (5 Cl_2/2 $KMnO_4$ en moles).

$$w\text{g } Cl_2 = (100\text{ g } KMnO_4)\left(\frac{1\text{ mol } KMnO_4}{158\text{ g } KMnO_4}\right)\left(\frac{5\text{ mol } Cl_2}{2\text{ mol } KMnO_4}\right)\left(\frac{70.9\text{ g } Cl_2}{1\text{ mol } Cl_2}\right) = 112\text{ g } Cl_2$$

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

11.10. Determine el número de oxidación del elemento que aparece en ***negritas cursivas***, en *a*) $K_4\boldsymbol{P}_2O_7$; *b*) $Na\boldsymbol{Au}Cl_4$; *c*) $Rb_4Na[H\boldsymbol{V}_{10}O_{28}]$; *d*) $\boldsymbol{I}Cl$; *e*) $Ba_2\boldsymbol{Xe}O_6$; *f*) $\boldsymbol{O}F_2$; *g*) $Ca(\boldsymbol{Cl}O_2)_2$.

Resp. *a*) +5; *b*) +3; *c*) +5; *d*) +1; *e*) +8; *f*) +2; *g*) +3

www.FreeLibros.com

IDENTIFICACIÓN DE AGENTES OXIDANTES Y REDUCTORES

Identifique el elemento oxidado (EO) y el elemento reducido (ER). Identifique el elemento, compuesto o ion solitario que se comporta como agente oxidante y el que se comporta como agente reductor en cada reacción.

Las ecuaciones pueden no completarse ni balancearse.

11.11. $Au^{3+}(ac) + H_2O_2(ac) + NaOH(ac) \rightarrow O_2(g) + Au(s)$

Resp. EO—O, ER—Au, agente oxidante—Au^{3+}, agente reductor— H_2O_2

11.12. $Co^{2+}(ac) + HNO_2(ac) \rightarrow NO(g) + Co^{3+}(ac)$

Resp. EO—Co, ER—N, agente oxidante—HNO_2, agente reductor—Co^{2+}

11.13. $Zn(s) + HNO_3(ac) \rightarrow Zn(NO_3)_2(ac) + NO(g)$

Resp. EO—Zn, ER—N, agente oxidante—HNO_3, agente reductor—Zn

11.14. $Hg(s) + HNO_3(ac) \rightarrow Hg(NO_3)_2(ac) + NO$

Resp. EO—Hg, ER—N, agente oxidante—HNO_3, agente reductor—Hg

11.15. $Cu(s) + H_2SO_4(l) \rightarrow SO_2(g) + CuO(s)$

Resp. EO—Cu, ER—S, agente oxidante—H_2SO_4, agente reductor—Cu

BALANCEO DE REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Use el o los métodos que prefiera para escribir ecuaciones iónicas y moleculares balanceadas para las siguientes reacciones:

11.16. $Au^{3+}(Cl^-)_3 + H_2O_2 + Na^+OH^- \rightarrow Na^+Cl^- + O_2 + Au + H_2O$

11.17. $Co^{2+}(NO_3^-)_2 + H^+NO_2^- \rightarrow NO + Co^{3+}(NO_3^-)_3 + H_2O$

11.18. $Zn + H^+NO_3^- \rightarrow Zn^{2+}(NO_3^-)_2 + NO + H_2O$

11.19. $Hg + H^+NO_3^- \rightarrow Hg^{2+}(NO_3^-)_2 + NO + H_2O$

11.20. $Cu + (H^+)_2SO_4^{2-} \rightarrow SO_2 + CuO + H_2O$

11.21. $Na^+Br^- + Cl_2 \rightarrow Na^+Cl^- + Br_2$

11.22. $Sn + O_2 + H^+Cl^- \rightarrow Sn^{2+}(Cl^-)_2 + H_2O$

11.23. $CuS + H^+NO_3^- \rightarrow Cu^{2+}(NO_3^-)_2 + S + NO + H_2O$ (HNO_3 diluido)

11.24. $Fe^{2+}(Cl^-)_2 + H_2O_2 + H^+Cl^- \rightarrow Fe^{3+}(Cl^-)_3 + H_2O$

11.25. $As_2S_5 + H^+NO_3^- \rightarrow H_3AsO_4 + H^+HSO_4^- + NO_2 + H_2O$ (HNO_3 concentrado)

11.26. $Cu + H^+NO_3^- \rightarrow Cu^{2+}(NO_3^-)_2 + NO_2 + H_2O$ (HNO_3 concentrado)

11.27. $Cu + H^+NO_3^- \rightarrow Cu^{2+}(NO_3^-)_2 + NO + H_2O$ (HNO_3 diluido)

11.28. $Zn + H^+NO_3^- \rightarrow Zn^{2+}(NO_3^-)_2 + NH_4^+NO_3^- + H_2O$ (HNO_3 diluido)

11.29. $(Na^+)_2C_2O_4^{2-} + K^+MnO_4^- + (H^+)_2SO_4^{2-} \rightarrow (K^+)_2SO_4^{2-} + (Na^+)_2SO_4^{2-} + Mn^{2+}SO_4^{2-} + CO_2 + H_2O$

11.30. $K^+ClO_3^- + H^+Cl^- \rightarrow K^+Cl^- + Cl_2$

11.31. $O_2 + H^+I^- \rightarrow H^+(I_3)^- + H_2O$

11.32. $MnO + PbO_2 + H^+NO_3^- \rightarrow H^+MnO_4^- + Pb^{2+}(NO_3^-)_2 + H_2O$

11.33. $Cr^{3+}(I^-)_3 + K^+OH^- + Cl_2 \rightarrow (K^+)_2CrO_4^{2-} + K^+IO_4^- + K^+Cl^- + H_2O$

(Observe que tanto el ion cromo como el yoduro se oxidan en esta reacción)

11.34. $(Na^+)_2HAsO_3^{2-} + K^+BrO_3^- + H^+Cl^- \rightarrow Na^+Cl^- + K^+Br^- + H_3AsO_4$

www.FreeLibros.com

11.35. $(Na^+)_2TeO_3^{2-} + Na^+I^- + H^+Cl^- \rightarrow Na^+Cl^- + Te + I_2 + H_2O$

11.36. $U^{4+}(SO_4^{2-})_2 + K^+MnO_4^- + H_2O \rightarrow \quad (H^+)_2SO_4^{2-} + (K^+)_2SO_4^{2-} + Mn^{2+}SO_4^{2-} + UO_2^{2+}SO_4^{2-}$

11.37. $I_2 + (Na^+)_2S_2O_3^{2-} \rightarrow (Na^+)_2S_4O_6^{2-} + Na^+I^-$

11.38. $Ca^{2+}(OCl^-)_2 + K^+I^- + H^+Cl^- \rightarrow I_2 + Ca^{2+}(Cl^-)_2 + K^+Cl^- + H_2O$

11.39. $Bi_2O_3 + Na^+OH^- + Na^+OCl^- \rightarrow Na^+BiO_3^- + Na^+Cl^- + H_2O$

11.40. $(K^+)_3Fe(CN)_6^{3-} + Cr_2O_3 + K^+OH^- \rightarrow (K^+)_4Fe(CN)_6^{4-} + (K^+)_2CrO_4^{2-} + H_2O$

11.41. $Mn^{2+}SO_4^{2-} + (NH_4^+)_2S_2O_8^{2-} + H_2O \rightarrow MnO_2 + (H^+)_2SO_4^{2-} + (NH_4^+)_2SO_4^{2-}$

11.42. $Co^{2+}(Cl^-)_2 + (Na^+)_2O_2^{2-} + Na^+OH^- + H_2O \rightarrow Co(OH)_3 + Na^+Cl^-$

11.43. $Cu(NH_3)_4^{2+}(Cl^-)_2 + K^+CN^- + H_2O \rightarrow NH_3 + NH_4^+Cl^- + (K^+)_2Cu(CN)_3^{2-} + K^+CNO^- + K^+Cl^-$

11.44. $Sb_2O_3 + K^+IO_3^- + H^+Cl^- + H_2O \rightarrow HSb(OH)_6 + K^+Cl^- + ICl$

11.45. $Ag + K^+CN^- + O_2 + H_2O \rightarrow K^+Ag(CN)_2^- + K^+OH^-$

11.46. $WO_3 + Sn^{2+}(Cl^-)_2 + H^+Cl^- \rightarrow W_3O_8 + (H^+)_2SnCl_6^{2-} + H_2O$

11.47. $V(OH)_4^+Cl^- + Fe^{2+}(Cl^-)_2 + H^+Cl^- \rightarrow VO^{2+}(Cl^-)_2 + Fe^{3+}(Cl^-)_3 + H_2O$

11.48. $Co^{2+}(Cl^-)_2 + K^+NO_2^- + H^+C_2H_3O_2^- \rightarrow (K^+)_3Co(NO_2)_6^{3-} + NO + K^+C_2H_3O_2^- + K^+Cl^- + H_2O$

(*Nota:* Los químicos orgánicos escriben la fórmula para el ácido acético como CH_3COOH; sin embargo, los autores prefieren $HC_2H_3O_2$, una notación típica de la química inorgánica.)

11.49. $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$

11.50. $CuO + NH_3 \rightarrow N_2 + Cu + H_2O$

11.51. $PbO_2 + HI \rightarrow PbI_2 + I_2 + H_2O$

11.52. $Ag_2SO_4 + AsH_3 + H_2O \rightarrow Ag + As_2O_3 + H_2SO_4$

11.53. $NaN_3 \rightarrow Na_3N + N_2$

11.54. $KClO_3 + H_2SO_4 \rightarrow KHSO_4 + O_2 + ClO_2 + H_2O$

11.55. $Sn + HNO_3 \rightarrow SnO_2 + NO_2 + H_2O$

11.56. $I_2 + HNO_3 \rightarrow HIO_3 + NO_2 + H_2O$

11.57. $KI + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + I_2 + H_2S + H_2O$

11.58. $KBr + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Br_2 + SO_2 + H_2O$

11.59. $Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + KNO_3 \rightarrow Na_2CrO_4 + CO_2 + KNO_2$

11.60. $P_2H_4 \rightarrow PH_3 + P_4H_2$

11.61. $Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + C \rightarrow CaSiO_3 + P_4 + CO$

Complete y balancee las siguientes reacciones en disolución, con el método de las semirreacciones:

11.62. $I^- + NO_2^- \xrightarrow{\text{ácido}} I_2 + NO$

11.63. $Au + CN^- + O_2 \longrightarrow Au(CN)_4^-$ (disolución neutra)

11.64. $MnO_4^- \xrightarrow{\text{base}} MnO_4^{2-} + O_2$

11.65. $P \xrightarrow{\text{base}} PH_3 + H_2PO_2^-$

www.FreeLibros.com

11.66. $Zn + As_2O_3 \xrightarrow{\text{ácido}} AsH_3$

11.67. $Zn + ReO_4^- \xrightarrow{\text{ácido}} Re^-$

11.68. $ClO_2 + O_2^{2-} \xrightarrow{\text{base}} ClO_2^-$

11.69. $Cl_2 + IO_3^- \xrightarrow{\text{base}} IO_4^-$

11.70. $V \xrightarrow{\text{base}} HV_6O_{17}^{3-} + H_2$

11.71. De acuerdo con el problema 11.8, ¿qué volumen de O_2, en condiciones normales, se produce por cada gramo de H_2O_2 que se consume?

Resp. 0.66 L

11.72. ¿Cuánto $KMnO_4$ se necesita para oxidar 100 g de $Na_2C_2O_4$? Vea la reacción del problema 11.29.

Resp. 52 g

11.73. Las bolsas de aire de los automóviles se pueden inflar de acuerdo con la reacción del problema 11.53, la cual se efectúa con mucha rapidez una vez que se inicia. ¿Cuántos gramos de $NaN_3(s)$ se requieren para producir 69.5 L de $N_2(g)$ en condiciones normales?

Resp. 151.3 g

11.74. Una dosis letal de $HgCl_2$ ronda los 3 g. Suponga que se le encargara diseñar una prueba analítica para detectar la presencia de mercurio en tejidos. Al investigar, determinó que el mercurio presente en los tejidos se puede convertir en mercurio metálico, al convertirlo, primero, en nitrato de mercurio(II), el cual se puede analizar con facilidad para la detección. La reacción es:

$$Hg(NO_3)_2 + FeSO_4 \rightarrow Fe(NO_3)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + Hg$$

¿Cuánto sulfato de hierro(II) se requiere para liberar 0.0063 g de Hg? (*Sugerencia:* Primero balancee la ecuación.)

Resp. $3Hg(NO_3)_2 + 6FeSO_4 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 3Hg$, 0.0095 g $FeSO_4$

11.75. Antes de comprar un lote de mineral de cromo, debe analizarse una muestra del mismo. Durante el análisis, todo el cromo de la muestra reacciona para producir el ion dicromato. Se requirieron 82 mL de disolución ácida, con un total de 27.49 mg de Fe^{2+}, para titular esa muestra. *a*) ¿Cuál es la ecuación balanceada? *b*) ¿Cuál es la masa, en g, de cromo en la muestra?

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \xrightarrow{\text{ácido}} Fe^{3+} + Cr^{3+}$$

Resp. *a*) $14H^+ + 6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$; *b*) 8.53 mg Cr

11.76. Un proceso con el que se podría refinar el oro de alta pureza que se requiere en los chips de computadoras debería incluir una reacción en la que el oro produjera el ácido $HAuCl_4$. Una forma de supervisar el proceso es mediante el control del Cl_2; si la fuente es un cilindro, se pesa el cilindro antes y durante el proceso, o bien, se usa un medidor de flujo o alguna otra medición directa.

$$Au + Cl_2 + HCl \rightarrow HAuCl_4$$

Escriba la ecuación balanceada y calcule la masa de Cl_2 que se requiere para producir 1 500 kg de $HAuCl_4$.

Resp. $2Au + 3Cl_2 + 2HCl \rightarrow 2HAuCl_4$, 470 kg Cl_2

www.FreeLibros.com

CONCENTRACIÓN DE LAS DISOLUCIONES 12

COMPOSICIÓN DE LAS DISOLUCIONES

Las disoluciones están formadas por dos partes. La sustancia que está disuelta es el *soluto*. La sustancia donde se disuelve el soluto es el *disolvente*. No es necesario que un disolvente sea líquido, aunque es probable que el término disolución haga pensar en un soluto sólido, como el azúcar, disuelto en un disolvente líquido, como el agua. Por ejemplo, el aire es una disolución donde el disolvente es N_2 (casi 80% del aire), en el cual está disuelto el O_2 (casi 20%). Otro ejemplo es el oro que se usa en joyería: es una *aleación* (una mezcla de metales) de oro (disolvente) y uno o más metales (solutos), incluyendo cobre y níquel.

CONCENTRACIONES EXPRESADAS EN UNIDADES FÍSICAS

Cuando se usan unidades físicas, las concentraciones de las disoluciones se expresan en una de las formas siguientes:

1. Cantidad de unidades de masa de soluto por unidades de volumen de disolución (por ejemplo, 20 g de KCl por litro de disolución).

2. Composición porcentual o cantidad de unidades de masa de soluto por 100 unidades de masa de disolución.

EJEMPLO 1 Una disolución acuosa de NaCl al 10% contiene 10 g de NaCl por cada 100 g de disolución. Se mezclan 10 g de NaCl con 90 g de H_2O para formar 100 g de disolución.

La parte interesante de esta forma para expresar concentraciones es que no se consideran las identidades del disolvente o del soluto. Observe que 10 g de cualquier sustancia que se disuelven en 90 g de cualquier disolvente forman una disolución al 10%. El punto es que es muy probable que las propiedades químicas de determinada disolución al 10% sean diferentes de otra disolución al 10%, porque la cantidad de moléculas de soluto no es igual en las disoluciones producidas y medidas en esta forma.

3. Masa de soluto por masa de disolvente (por ejemplo, 5.2 g de NaCl en 100 g de H_2O).

4. En algunas áreas de estudio, como en contaminación de aire y agua, interesan concentraciones muy pequeñas de soluto. Éstas suelen especificarse en partes por millón (ppm), partes por mil millones (ppb, del inglés *parts per billion*) y concentraciones menores basadas en relaciones entre masas.

www.FreeLibros.com

CONCENTRACIONES EXPRESADAS EN UNIDADES QUÍMICAS

Concentración molar

La *concentración molar* (*M*) se define como la cantidad de moles de soluto en un litro de disolución.

$$M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de disolución}}$$

La *molaridad* es una medida de la concentración donde la misma cantidad de moléculas de soluto se encuentran en cualquier disolución que numéricamente sea igual. Por ejemplo, 1 L de una disolución de NaCl 3 molar contiene la misma cantidad de moléculas que 1 L de una disolución de H_2SO_4 3 molar, o 1 L de una disolución de CH_3OH 3M.

EJEMPLO 2 Una disolución de H_2SO_4 0.500 M contiene 49.04 g de H_2SO_4 por litro de disolución, porque 49.04 es la mitad de la masa molar de H_2SO_4 (98.08 g/mol). Una disolución 1.00 M contiene 98.08 g de H_2SO_4 por litro de disolución.

Precaución: a) ***M*** es el símbolo de la cantidad, la concentración molar, y **M** es el símbolo de una unidad, mol/L. El término que se usa con frecuencia para indicar concentraciones molares es *molaridad*. Existe otra manera de expresar la concentración de las disoluciones llamada *molalidad* (nombre alterno de *concentración molal, m*). Tenga cuidado y trate de evitar las confusiones relacionadas con la mala pronunciación o utilizar el símbolo incorrecto (*M* en lugar de *m*, o a la inversa).

Normalidad

La *normalidad* (N) de una disolución es la cantidad de *equivalentes* de soluto contenidos en un litro de disolución. La *masa equivalente* es la fracción de la masa molar que corresponde a la unidad de reacción química definida, y un *equivalente* (eq) es la misma fracción de un mol. Las masas equivalentes se determinan de la siguiente manera:

1. La unidad de reacción definida para ácidos y bases es la reacción de neutralización

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

   La masa equivalente de un ácido es la fracción de la masa molar que contiene o que puede suministrar un mol de H^+. Una forma sencilla de considerar la masa equivalente consiste en considerarla como la masa del ácido dividida entre la cantidad de H por molécula, suponiendo que haya ionización completa.

EJEMPLO 3 Las masas equivalentes de HCl y $HC_2H_3O_2$ son iguales a sus masas molares, porque cada mol de uno de esos ácidos suministra un mol de H^+. Por otra parte, una masa equivalente de H_2SO_4 es la mitad de la masa molar, y un eq es $\frac{1}{2}$ mol de H_2SO_4. Esto funciona muy bien hasta que tiene un ácido que no se ioniza (o se disocia) bien, como el H_3PO_4. En el caso del ácido fosfórico, un eq puede ser la masa de 1 H_3PO_4, $\frac{1}{2}$ de la masa molar o $\frac{1}{3}$ de la masa molar, dependiendo del grado hasta el cual se disocia (1, 2 o 3 H^+ por mol de ácido). Un equivalente de H_3BO_3 siempre es 1 mol, porque sólo se puede sustituir un hidrógeno en las reacciones de neutralización. La masa equivalente de SO_3 es la mitad de la masa molar, porque el SO_3 puede reaccionar con agua y formar $2H^+$.

$$SO_3 + H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$

No hay reglas sencillas para establecer cuántos hidrógenos de un ácido se reemplazan en determinada neutralización.

2. La masa equivalente de una base es la fracción de la masa molar que contiene o que puede suministrar un mol de OH^- o que puede reaccionar con un mol de H^+.

EJEMPLO 4 Las masas equivalentes de NaOH, NH_3 (reacciona con H_2O y forma $NH^+ + OH^-$), $Mg(OH)_2$ y $Al(OH)_3$ son $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{3}$ de sus masas molares respectivas, si la ionización es completa.

3. La masa equivalente de un agente oxidante o un agente reductor para determinada reacción es igual a su masa molar dividida entre la cantidad total de moles de electrones ganada o perdida cuando reacciona un mol. Un deter-

www.FreeLibros.com

minado agente oxidante o agente reductor puede tener más de una masa equivalente, dependiendo de la reacción en la que se use. Se debe determinar la cantidad de electrones que se transfieren durante cada reacción.

Las masas equivalentes se definieron así porque cantidades equivalentes de dos sustancias reaccionan exactamente entre sí. Esto es cierto para la neutralización, porque un H^+ neutraliza un OH^-, y también para una reacción de oxidación-reducción, porque la cantidad de electrones perdida por el agente reductor es igual a la cantidad ganada por el agente oxidante (los electrones no se pueden eliminar, por la *ley de la conservación de la materia*).

EJEMPLO 5 Un mol de HCl, $\frac{1}{2}$ mol H_2SO_4 y $\frac{1}{6}$ mol de $K_2Cr_2O_7$ (como agente oxidante), cada cual en 1 L de disolución, producen disoluciones 1 N de esas sustancias. Una disolución de HCl 1 N también es una disolución molar (1 M). Una disolución de H_2SO_4 1 N también es una disolución medio molar (0.5 M).

Observe que *N* es el símbolo de una cantidad, la normalidad, y N el símbolo de una unidad, eq/L.

Molalidad

La *molalidad* de una disolución es la cantidad de moles de soluto por kilogramo de disolvente en la disolución. La molalidad (*m*) no se puede calcular a partir de la concentración molar (*M*) a menos que se conozca la densidad de la disolución (vea el problema 12.88).

EJEMPLO 6 Una disolución formada por 98.08 g de H_2SO_4 y 1 000 g de H_2O sería una disolución 1.000 molal. (Como con N y *N*, en este libro se usa *m* para la cantidad, mientras que "m" es la unidad, mol de soluto/kg de disolvente.)

Fracción mol

La *fracción mol* o *fracción molal* (*X* o *x*, dependiendo del autor) de cualquier componente en una disolución se define como la cantidad de moles (*n*) de ese componente, dividida entre la cantidad total de moles de todos los componentes en la disolución. La suma de las fracciones mol de todos los componentes de una disolución, en fracciones mol, es igual a 1. En una disolución de dos componentes, la fracción mol de un componente se calcula con:

$$X(\text{soluto}) = \frac{n(\text{soluto})}{n(\text{soluto}) + n(\text{disolvente})} \qquad X(\text{disolvente}) = \frac{n(\text{disolvente})}{n(\text{soluto}) + n(\text{disolvente})}$$

Para el *porciento en mol*, el cálculo es igual que el de *X* y después se multiplica por 100 para convertirlo en porcentaje.

COMPARACIÓN DE LAS ESCALAS DE CONCENTRACIÓN

Las escalas de *concentración molar* y *normalidad* son útiles en experimentos volumétricos, donde la cantidad de soluto en determinada porción de disolución se relaciona con el volumen medido de la disolución. Esto se estudiará en capítulos posteriores, donde la escala de normalidad será muy conveniente para comparar los volúmenes relativos necesarios para que dos disoluciones reaccionen químicamente entre sí (evitando una situación de reactivo limitante). Una limitación de la escala de normalidad es que una disolución determinada puede tener más de una normalidad, que depende de la reacción para la que se usa. Por ejemplo, diferentes iones en un compuesto que están en relación 1:1, como Ag_2SO_4, tendrán distinta normalidad por lo que respecta a la plata y al sulfato, dependiendo del ion que se considere. Por otra parte, la concentración molar de una disolución es un número fijo, porque la masa molar de una sustancia no depende de la reacción para la que se utiliza esa sustancia.

La escala de *molalidad* es adecuada para experimentos en los que se hacen mediciones físicas, como punto de congelación, punto de ebullición, presión de vapor, presión osmótica, etc., que ocupan un intervalo amplio de temperaturas. La molalidad de determinada disolución, que sólo está determinada por las masas de los componentes de la disolución, es independiente de la temperatura. En contraste, la concentración molar, o la normalidad, de una disolución se define en función del volumen; puede variar en forma apreciable cuando cambia la temperatura, debido a la dependencia del volumen con respecto a la temperatura. Resulta interesante que en las disoluciones acuosas diluidas (menores que 0.1 M), la molalidad tiene un valor numérico muy cercano a la molaridad.

www.FreeLibros.com

La escala de *fracción mol* es útil cuando se trabaja con las propiedades físicas de las disoluciones (capítulo 14), que se expresan con más claridad en función de cantidades relativas de moléculas de disolvente y soluto. A veces, la cantidad de partículas en la disolución afecta sus propiedades físicas. Entonces adquiere importancia la molalidad de los iones, y no sólo la de las moléculas; el NaCl (Na^+ y Cl^- en disolución) y el Na_2SO_4 ($2Na^+$ y SO_4^{2-} en disolución) afectan en forma distinta algunas mediciones físicas.

RESUMEN DE LAS UNIDADES DE CONCENTRACIÓN

$$\text{Concentración molar de una disolución} = M = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litro de disolución}} \quad \text{o bien} \quad \frac{\text{milimoles de soluto}}{\text{mililitros (cm}^3\text{) de disolución}}$$

$$\text{Normalidad de una disolución} = N = \frac{\text{equivalente de soluto}}{\text{litro de disolución}} \quad \text{o bien} \quad \frac{\text{milliequivalentes de soluto}}{\text{mililitros (cm}^3\text{) de disolución}}$$

$$\text{Molalidad de una disolución} = m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de disolvente}}$$

$$\text{Fracción mol de un componente} = X = \frac{\text{moles de un componente}}{\text{moles totales de todos los componentes}}$$

PROBLEMAS DE DILUCIÓN

La concentración molar y la normalidad se expresan en una cantidad específica de soluto por un volumen fijo de disolvente. Ambas se pueden expresar en función de la cantidad de soluto, mediante manipulación algebraica.

$$\text{Cantidad de soluto} = \text{volumen} \times \text{concentración}$$

Si se diluye una disolución agregando disolvente, el volumen aumentará y la concentración disminuirá. En el proceso de dilución, la cantidad de soluto no cambia. Si dos disoluciones tienen distinta concentración, pero contienen la misma cantidad de soluto (volúmenes diferentes), estarán relacionadas mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Volumen}_1 \times \text{concentración}_1 = \text{volumen}_2 \times \text{concentración}_2$$

en la forma:

$$V_1M_1 = V_2M_2 \quad \text{o bien} \quad V_1N_1 = V_2N_2$$

en donde los subíndices se refieren a las condiciones 1 (antes de la dilución) y 2 (después de la dilución). Si se conocen tres de las variables se puede calcular la cuarta.

PROBLEMAS RESUELTOS

CONCENTRACIONES EXPRESADAS EN UNIDADES FÍSICAS

12.1. Explique cómo se prepararían 60 mL de una disolución acuosa de $AgNO_3$ que tenga 0.030 g de $AgNO_3$ por mL.

Como cada mL de la disolución debe contener 0.030 g de $AgNO_3$, el cálculo es:

$$(0.030 \text{ g/mL})(60 \text{ mL}) = 1.8 \text{ g de } AgNO_3$$

La disolución se puede preparar disolviendo 1.8 g de $AgNO_3$ en una cantidad mucho menor que 60 mL de H_2O; por ejemplo, bastaría con $\frac{3}{4}$ del volumen final. Se agita hasta que se disuelva y después se agrega agua hasta llegar a los 60 mL de volumen final, mientras se sigue agitando. La agitación es para asegurarse de que la disolución sea *homogénea* (que toda ella sea uniforme).

Si se hubieran usado 60 mL de agua, no habría certeza de que el volumen final fuera 60 mL. La única forma de tener la certidumbre de que el volumen final sea 60 mL es *diluir hasta* 60 mL, y no agregar 60 mL de H_2O.

www.FreeLibros.com

12.2. ¿Qué masa de disolución de NaCl al 5.0% en peso se necesita para tener 3.2 g de NaCl?

Una disolución de NaCl al 5.0% contiene 5.0 g de NaCl en 100 g de disolución. Entonces,

$$1\text{ g NaCl está contenido en } \frac{100}{5.0}\text{ g de disolución}$$

y

$$3.2\text{ g NaCl están contenidos en } (3.2)\left(\frac{100}{5.0}\text{ g de disolución}\right) = 64\text{ g de disolución}$$

Otro método para resolver el problema utiliza relaciones y proporciones (w es la masa que se desea):

$$\frac{5.0\text{ g NaCl}}{100\text{ g de disolución}} = \frac{3.2\text{ g NaCl}}{w}\text{, entonces} \qquad w = 64\text{ g de disolución}$$

12.3. ¿Cuánto $NaNO_3$ se necesita para preparar 50 mL de una disolución acuosa que contenga 70 mg de Na^+/mL?

La masa de Na^+ en 50 mL de disolución es (50 mL)(70 mg/mL) = 3 500 mg = 3.5 g de Na^+. La masa molar de $NaNO_3$ es 85, de los cuales 23 son de sodio. Se hacen los siguientes razonamientos:

$$23\text{ g } Na^+ \text{ están contenidos en } 85\text{ g } NaNO_3$$

$$1\text{ g } Na^+ \text{ está contenido en } \frac{85}{23}\text{g } NaNO_3$$

y

$$3.5\text{ g } Na^+ \text{ están contenidos en } (3.5)\left(\frac{85}{23}\right)\text{g} = 12.9\text{ g } NaNO_3$$

También se pueden utilizar factores cuantitativos en un planteamiento. Si se usa w para la masa.

$$w\text{ g } NaNO_3 = (50\text{ mL de disolución})\left(\frac{70\text{ mg } Na^+}{1\text{ mL de disolución}}\right)\left(\frac{85\text{ g } NaNO_3}{23\text{ g } Na^+}\right)\left(\frac{1\text{ g}}{1\,000\text{ mg}}\right) = 12.9\text{ g } NaNO_3$$

12.4. Una muestra de 500 mL de agua tratada con un suavizador de agua necesitó 6 gotas de disolución valorada de jabón para producir una espuma permanente. La disolución de jabón se valoró con un agua dura artificial que contenía 0.136 g de $CaCl_2$ por litro. En promedio, se necesitaron 28 gotas de la disolución valorada de jabón para que 500 mL de disolución produjeran espuma. Calcule la "dureza" de la muestra, expresada en ppm de $CaCO_3$. *Nota:* El $CaCO_3$ es muy insoluble y en realidad no existe en el agua dura. La medida de la dureza es en realidad la cantidad de $CaCO_3$ que se formaría si todo el Ca^{2+} se precipitara en forma de $CaCO_3$.

Como el efluente necesitó 6 gotas en comparación con las 28 gotas de la disolución valorada para producir espuma con el mismo volumen de agua dura, la dureza de la muestra de efluente es 6/28 de la de la disolución de $CaCl_2$. La conversión a unidades estándar por litro, suponiendo que cada mol de $CaCl_2$ equivale a un mol de $CaCO_3$, es:

$$\frac{1\text{ mol } CaCO_3}{1\text{ mol } CaCl_2} \times \frac{0.136\text{ g } CaCl_2}{111\text{ g } CaCl_2\text{/mol } CaCl_2} \times 100\text{ g } CaCO_3\text{/mol } CaCO_3 = 0.123\text{ g } CaCO_3$$

Un litro de esta agua casi pura pesa 1 000 g; la conversión a ppm es:

$$\frac{0.123\text{ g } CaCO_3}{1\,000\text{ g } H_2O} \times \frac{1\,000}{1\,000} = \frac{123}{1\,000\,000} = 123\text{ ppm}$$

La dureza del efluente se calcula como (123)(6/28) = 26 ppm. Este valor es menor que el de la mayor parte de las aguas naturales, pero para las aguas tratadas es bastante malo; se debe cambiar o volver a cargar el cartucho.

12.5. Describa cómo se preparan 50 g de una disolución de $BaCl_2$ al 12.0%, a partir de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ y agua destilada o desionizada.

Una disolución de $BaCl_2$ al 12.0% contiene 12.0 g de $BaCl_2$ por 100 g de disolución, o sea 6.00 g de $BaCl_2$ en 50.0 g de disolución. Sin embargo, se debe partir del hidrato y tomar en cuenta el agua de la molécula al momento de pesar la

www.FreeLibros.com

sustancia. La masa molar de $BaCl_2$ es 108, pero la de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ es 224. Por consiguiente,

$$208\text{ g } BaCl_2 \text{ están contenidos en } 244\text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

$$1\text{ g } BaCl_2 \text{ está contenido en } \frac{244}{208}\text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

y $$6.00\text{ g } BaCl_2 \text{ están contenidos en } (6.00\text{ g } BaCl_2)\left(\frac{244\text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O}{208\text{ g } BaCl_2}\right) = 7.04\text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O$$

entonces, $$50\text{ g de disolución} - 7.04\text{ g de la sal} = 43\text{ g de agua necesaria}$$

La disolución se prepara disolviendo 7.0 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ en 43 g (43 mL) de H_2O, con agitación.
Nota: Una pequeña parte del agua disolvente provino de la sal hidratada.

12.6. Calcule la masa de HCl anhidro en 5.00 mL de ácido clorhídrico concentrado (densidad 1.19 g/mL) que contiene 37.23% de HCl en peso.

La masa de 5.00 mL de disolución es (5.00 mL)(1.19 g/mL) = 5.95 g. Como la disolución contiene 37.23% de HCl en peso, el cálculo de la masa necesaria de HCl es (0.3723)(5.95 g) = 2.22 g de HCl.

12.7. Calcule el volumen de ácido sulfúrico concentrado (densidad 1.84 g/mL) que contiene 98% de H_2SO_4 en peso, que se obtendría a partir de 40.0 g de H_2SO_4 puro.

La masa de 1 mL de disolución es 1.84 g y contiene (0.98)(1.84 g) = 1.80 g de H_2SO_4 puro. Entonces, 40 g de H_2SO_4 están contenidos en:

$$\left(\frac{40.0}{1.80}\right)(1\text{ mL de disolución}) = 22.2\text{ mL de disolución}$$

Se puede hacer el planteamiento usando factores de conversión.

$$(40.0\text{ g } H_2SO_4)\left(\frac{100\text{ g de disolución}}{98\text{ g } H_2SO_4}\right)\left(\frac{1\text{ mL de disolución}}{1.84\text{ g de disolución}}\right) = 22.2\text{ mL de disolución}$$

12.8. Se diluyeron exactamente 4.00 g de disolución de ácido sulfúrico con agua y después se agregó un exceso de $BaCl_2$. El $BaSO_4$ seco pesó 4.08 g. Calcule el porcentaje de H_2SO_4 en la disolución original del ácido.

Primero se determinará la masa de H_2SO_4 necesaria para precipitar 4.08 g de $BaSO_4$ de acuerdo con la reacción siguiente y exponiendo la información de la ecuación y la información del problema.

Información de la ecuación	1 mol × 98.08 g/mol				1 mol × 233.4 g/mol
	H_2SO_4	+	$BaCl_2$	→ $2HCl$ +	$BaSO_4$
Información del problema	w				4.08 g

El siguiente paso es plantear la relación y la proporción, para entonces despejar la masa de H_2SO_4.

$$\frac{98.08\text{ g } H_2SO_4}{w} = \frac{233.4\text{ g } BaSO_4}{4.08\text{ g } BaSO_4}, \text{ cuyo resultado es } \quad w = 1.72\text{ g } H_2SO_4$$

y $$\text{Fracción de } H_2SO_4 \text{ en peso} = \frac{\text{masa de } H_2SO_4}{\text{masa de la disolución}} = \frac{1.72\text{ g } H_2SO_4}{4.00\text{ g de disolución}} = 0.430, \text{ que es } 43.0\%$$

CONCENTRACIONES EXPRESADAS EN UNIDADES QUÍMICAS

12.9. *a*) ¿Cuántos gramos de soluto se requieren para preparar 1 L de $Pb(NO_3)_2$ 1 M? *b*) ¿Cuál es la concentración molar de la disolución con respecto a cada uno de los iones?

a) Una disolución uno molar contiene 1 mol de soluto en 1 litro de disolución. La masa molar de $Pb(NO_3)_2$ es 331.2, lo que quiere decir que se requieren 331.2 g de $Pb(NO_3)_2$ para 1 L de disolución de $Pb(NO_3)_2$ 1 M.

b) Una disolución de $Pb(NO_3)_2$ 1 M es 1 M en Pb^{2+} y 2 M en NO_3^-.

www.FreeLibros.com

12.10. ¿Cuál es la concentración molar de una disolución que contiene 16.0 g de CH_3OH en 200 mL de disolución?

La masa molar del CH_3OH es 32.0 y el cálculo para determinar la molaridad es:

$$M = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de disolución}} = \frac{16.0 \text{ g}/(32 \text{ g/mol})}{0.200 \text{ L}} = 2.50 \text{ mol/L} = 2.50 \text{ M}$$

12.11. Calcule la concentración molar de las dos disoluciones siguientes: *a*) 18.0 g de $AgNO_3$ por litro de disolución, y *b*) 12.00 g de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ por litro de disolución.

$$a) \frac{18.0 \text{ g/L}}{169.9 \text{ g/mol}} = 0.106 \text{ mol/L} = 0.106 \text{ M}; \qquad b) \frac{12.00 \text{ g/L}}{241.4 \text{ g/mol}} = 0.0497 \text{ mol/L} = 0.0497 \text{ M}$$

12.12. ¿Cuánto $(NH_4)_2SO_4$ se requiere para preparar 400 mL de una disolución M/4 (M/4 = $\frac{1}{4}$M)?

La masa molar del sulfato de amonio es 132.1. Un litro de disolución M/4 contiene:

$$\tfrac{1}{4}(132.1 \text{ g}) = 33.02 \text{ g } (NH_4)_2SO_4$$

Entonces, para un volumen de 400 mL de disolución M/4 se requiere:

$$(0.400 \text{ L})(33.02 \text{ g/L}) = 13.21 \text{ g } (NH_4)2SO_4$$

12.13. ¿Cuál es la molalidad de una disolución que contiene 20.0 g de azúcar de caña, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en 125 g de H_2O?

$$m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kg de disolvente}} = \frac{20.0 \text{ g}/(342 \text{ g/mol})}{0.125 \text{ kg}} = 0.468 \text{ mol de azúcar/kg de agua}$$

12.14. La molalidad de una disolución de alcohol etílico, C_2H_5OH, en agua es 1.54 mol/kg. ¿Cuántos gramos de alcohol están disueltos en 2.5 kg de H_2O?

La masa molar del alcohol etílico es 46.1. Como la molalidad es 1.54, 1 kg de agua disuelve 1.54 moles de C_2H_5OH. La cantidad de C_2H_5OH que se disuelve en 2.5 kg de agua es:

$$(2.5)(1.54) = 3.85 \text{ moles de } C_2H_5OH, \text{ que pesan} \qquad (3.85)(46.1 \text{ g/mol}) = 177 \text{ g de } C_2H_5OH$$

12.15 Calcule *a*) la concentración molar, y *b*) la molalidad de una disolución de ácido sulfúrico cuya densidad es 1.198 g/mL y contiene 27.0% de H_2SO_4 en peso.

Se recomienda que, cuando no se indiquen las cantidades de las sustancias, se seleccione una cantidad arbitraria como *base* para el cálculo. En este caso, sea la *base* 1.000 L de la disolución.

a) Un litro tiene una masa de 1 198 g y contiene (0.270)(1 198) = 323 g de H_2SO_4 de masa molar 98.1.

$$M = \frac{\text{mol } H_2SO_4}{\text{L de disolución}} = \frac{323 \text{ g } H_2SO_4/(98.1 \text{ g/mol})}{1.000 \text{ L}} = 3.29 \text{ mol/L} = 3.29 \text{ M } H_2SO_4$$

b) A partir de *a*), hay 323 g (3.29 mol) de soluto por litro de disolución. La cantidad de agua en 1 L de disolución es 1 198 g de disolución − 323 g de soluto = 875 g de H_2O. La molalidad es:

$$m = \frac{\text{mol de soluto}}{\text{kg de disolvente}} = \frac{3.29 \text{ mol } H_2SO_4}{0.875 \text{ kg } H_2O} = 3.76 \text{ mol/kg}$$

12.16. Determine las fracciones mol de las dos sustancias en una disolución que contiene 36.0 g de H_2O y 46 g de $C_3H_5(OH)_3$, glicerina (masas molares: 18.0 para el agua y 92 para la glicerina).

En la fracción mol se requiere expresar los componentes en moles.

$$\frac{36.0 \text{ g } H_2O}{18.0 \text{ g/mol}} = 2.00 \text{ mol } H_2O \qquad \frac{46.0 \text{ g de glicerina}}{92 \text{ g/mol}} = 0.50 \text{ mol de glicerina}$$

$$\text{Cantidad total de moles} = 2.00 + 0.50 = 2.50$$

$$X(\text{agua}) = \frac{\text{moles de agua}}{\text{moles totales}} = \frac{2.00}{2.50} = 0.80 \qquad X(\text{glicerina}) = \frac{\text{moles de glicerina}}{\text{moles totales}} = \frac{0.50}{2.50} = 0.20$$

Comprobación: La suma de las fracciones mol debe ser 1, como en este problema (0.80 + 0.20 = 1).

www.FreeLibros.com

12.17. ¿Cuántos equivalentes de soluto hay en: *a*) 1 L de una disolución 2 N; *b*) 1 L de una disolución 0.5 N; *c*) 0.5 L de una disolución 0.2 N? (*Sugerencia:* El uso de la palabra "de" suele indicar multiplicación.)

a) $1\text{ L} \times 2\text{ eq/L} = 2\text{ eq}$; *b*) $1\text{ L} \times 0.5\text{ eq/L} = 0.5\text{ eq}$; *c*) $0.5\text{ L} \times 0.2\text{ eq/L} = 0.1\text{ eq}$

12.18. ¿Cuántos: *a*) equivalentes, y *b*) miliequivalentes (meq) de soluto hay en 60 mL de una disolución 4.0 N? (Vea la sugerencia del problema 12.17.)

a) $(0.060\text{ L})\left(\dfrac{4.0\text{ eq}}{\text{L}}\right) = 0.24\text{ eq}$; *b*) $(0.24\text{ eq})\left(\dfrac{1\,000\text{ meq}}{\text{eq}}\right) = 240\text{ meq}$

Planteamiento alterno en *b*): meq = (cantidad de mL)(normalidad) = (60 mL)(4.0 meq/mL) = 240 meq

12.19. ¿Qué masa de soluto se requiere para preparar 1 L de disolución 1 N de: *a*) LiOH; *b*) Br_2 (como agente oxidante); *c*) H_3PO_4 (los tres H se pueden sustituir)?

a) Un litro de LiOH 1 N requiere (23.95/1) g = 23.95 g de LiOH.

b) Observe en la ecuación parcial $Br_2 + 2e^- \rightarrow 2\,Br^-$, que dos electrones reaccionan por cada Br_2. La masa equivalente del Br_2 es *la mitad* de su masa molar. Un litro de Br_2 1 N requiere (159.8/2) g = 79.9 g de Br_2.

c) Un litro de H_3PO_4 1 N requiere (98.00/3) g = 32.67 g de H_3PO_4, suponiendo una ionización completa.

12.20. Calcule la normalidad de cada una de las disoluciones siguientes: *a*) 7.88 g de HNO_3 por litro de disolución, y *b*) 26.5 g de Na_2CO_3 por litro de disolución, cuando se neutraliza para formar CO_2.

a) La masa equivalente del HNO_3 para el H^+, y no como agente oxidante (para el N), es la masa molar, 63.02.

$$N = \frac{7.88\text{ g}/(63.02\text{ g/eq})}{1\text{ L}} = 0.125\text{ eq/L} = 0.125\text{ N } HNO_3$$

b) La reacción es: $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$, y la masa equivalente del Na_2CO_3 es $(\frac{1}{2})$(masa molar) = $(\frac{1}{2})(106.0)$ = 53.0 g de Na_2CO_3.

$$N = \frac{26.5\text{ g}/(53.0\text{ g/eq})}{1\text{ L}} = 0.500\text{ eq/L} = 0.500\text{ N } HNO_3$$

12.21. ¿Cuántos mililitros de $Pb(NO_3)_2$ 2.00 M contienen 600 mg de Pb^{2+}?

Un litro de $Pb(NO_3)_2$ 1 M contiene 1 mol de Pb^{2+}, o 207 g. Entonces, una disolución 2 M contiene 2 mol de Pb^{2+} o bien 414 g de Pb^{2+} por litro. Como 1 mL es la milésima parte de un litro, habría 1/1 000 de la masa de Pb^{2+} en ese litro de disolución, que es 414 mg/mL. Entonces, 600 mg de Pb^+ están contenidos en:

$$\frac{600\text{ mg}}{414\text{ mg/mL}} = 1.45\text{ mL de } 2.00\text{ M } Pb(NO_3)_2$$

En un método alternativo se reconoce que una disolución 2 M contiene 2 mmol/mL y:

$$\text{Masa} = M \times \text{volumen} \times \text{masa molar}, \qquad \text{o bien,} \qquad \text{Volumen} = \text{masa}/(M \times \text{masa molar})$$

$$\text{Volumen} = \frac{600\text{ mg}}{(2\text{ mmol/mL})(207\text{ mg/mmol})} = 1.45\text{ mL}$$

12.22. Dada la ecuación sin balancear

$$K^+MnO_4^- + K^+I^- + (H^+)_2SO_4^{2-} \rightarrow (K^+)_2SO_4^{2-} + Mn^{2+}SO_4^{2-} + I_2 + H_2O$$

a) ¿Cuántos gramos de $KMnO_4$ se necesitan para preparar 500 mL de una disolución 0.250 N?

b) ¿Cuántos gramos de KI se necesitan para preparar 25 mL de una disolución 0.36 N?

www.FreeLibros.com

a) El Mn del $KMnO_4$ cambia de número de oxidación, de +7 a +2, requiriendo 5 electrones.

$$\text{Masa equivalente de } KMnO_4 = \frac{\text{masa molar}}{\text{cambio en el número de oxidación}} = \frac{158}{5} = 31.6\text{ g } KMnO_4\text{/eq}$$

Los 0.500 L de disolución de $KMnO_4$ 0.250 N requieren:

$$(0.500\text{ L})(0.250\text{ eq/L})(31.6\text{ g/eq}) = 3.95\text{ g } KMnO_4$$

Por otra parte, si el $KMnO_4$ anterior se usara en la reacción:

$$2MnO_4^- + 3H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2MnO_2 + 3O_2 + 4H_2O$$

ya no sería adecuada la etiqueta 0.250 N, porque en este caso el cambio en el número de oxidación es 3 y no 5 ($Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+4}$). La normalidad correcta sería:

$$\left(\frac{0.250\text{ N}}{5}\right)(3) = 0.150\text{ N}$$

b) El estado de oxidación cambia de −1 en el I^- a 0 en el I_2.

$$\text{Masa equivalente del KI} = \frac{\text{masa molar}}{\text{cambio en el número de oxidación}} = \frac{166}{1} = 166\text{ g KI g/eq}$$

Entonces, 0.025 L (25 mL) de la disolución 0.36 N requiere:

$$(0.025\text{ L})(0.36\text{ eq/L})(166\text{ g/eq}) = 1.49\text{ g KI}$$

12.23. Calcule la concentración molar de una disolución de NaBr 2.28 m (densidad 1.167 g/cm^3).

La masa molar del NaBr es 102.9. Por cada kilogramo de agua hay (2.28)(102.9) = 235 g de NaBr, es decir, la masa total es 1 000 + 235 = 1 235 g. Esta masa de disolución ocupa un volumen de 1 235 g/(1.167 g/cm^3), que es 1 058 cm^3. Como 1 cm^3 = 1 mL, el volumen es 1.058 L. La concentración molar es:

$$\frac{2.28\text{ mol}}{1.058\text{ L}} = 2.16\text{ mol/L} \quad \text{o bien} \quad 2.16\text{ M}$$

12.24. Una disolución de un halogenuro orgánico en benceno, C_6H_6, tiene 0.0821 fracción mol de halogenuro. Exprese su concentración en molalidad.

La masa molar del benceno es 78.1. Un total de 0.0281 mol de halogenuro se mezcla con 1 − 0.0821 = 0.9179 mol de benceno, cuya masa es (0.9179 mol)(78.1 g/mol) = 71.7 g = 0.0717 kg. La molalidad del halogenuro es:

$$\text{Molalidad} = \frac{\text{mol del componente}}{\text{kg de disolvente}} = \frac{0.0821\text{ mol de halogenuro}}{0.0717\text{ kg de benceno}} = \text{disolución } 1.145\text{ m}$$

PROBLEMAS DE DILUCIÓN

12.25. ¿Cuánto debe diluirse una disolución que contiene 40 mg de $AgNO_3$ por mL para obtener una que contenga 16 mg de $AgNO_3$ por mL?

Sea V el volumen al que debe diluirse 1 mL de la disolución original, para obtener una que contenga 16 mg de $AgNO_3$ por mL. (*Nota:* La cantidad de soluto no cambia con la dilución; el volumen sí.)

$$\text{Volumen}_1 \times \text{concentración}_1 = \text{volumen}_2 \times \text{concentración}_2$$

$$1\text{ mL} \times 40\text{ mg/mL} = V_2 \times 16\text{ mg/mL} \qquad \text{y, al despejar,} \qquad V_2 = 2.5\text{ mL}$$

Observe que 2.5 mL **no es** el volumen de agua que se agrega; es el volumen final *después de haber agregado agua* a 1 mL de la disolución original. También observe que sólo se tuvo en cuenta que el volumen final es el resultado de sumar volúmenes. Esto funciona bien con disoluciones diluidas (menos de 0.1 M), pero puede no ser tan bueno con disoluciones concentradas. Si se usan disoluciones más concentradas es probable que se deba determinar el volumen final de modo experimental.

www.FreeLibros.com

12.26. ¿Cómo se puede diluir una disolución de $BaCl_2$ 0.50 M para obtener una que contenga 20.0 mg de Ba^{2+}/mL?

Un litro de la disolución original contiene 0.50 mol de $BaCl_2$ (o de Ba^{2+}). La masa del Ba^{2+} en 0.50 mol es:

$$(0.50 \text{ mol})(137.3 \text{ g/mol}) = 68.7 \text{ g de } Ba^{2+}/\text{L} \quad \text{o} \quad 68.7 \text{ mg de } Ba^{2+} \text{ por mL}$$

Ahora el problema consiste en determinar cómo se va a diluir una disolución de 68.7 mg de Ba^{2+}/mL para obtener una que contenga 20.0 mg de Ba^{2+} por mL. A partir de este punto, el problema es igual que el anterior.

$$\text{Volumen}_1 \times \text{concentración}_1 = \text{volumen}_2 \times \text{concentración}_2$$

$$1 \text{ mL} \times 68.7 \text{ mg/mL} = V_2 \times 20.0 \text{ mg/mL} \quad \text{y, al despejar,} \quad V_2 = 3.43 \text{ mL}$$

Eso quiere decir que cada mililitro de $BaCl_2$ 0.50 M debe diluirse con agua hasta 3.43 mL.

12.27. En un proceso se necesitan 100 mL de H_2SO_4 al 20% en peso y densidad 1.14 g/mL. ¿Cuánto del ácido concentrado, con densidad 1.84 g/mL y con 98% de H_2SO_4 en peso, debe diluirse con agua para preparar los 100 mL del ácido necesario?

Primero se debe cambiar la concentración de masa a volumen, para que se pueda aplicar la ecuación de dilución. Las concentraciones contienen masas, pero no son una expresión directa de la masa.

$$\text{Masa de } H_2SO_4 \text{ por mL de ácido al } 20\% = (0.20)(1.14 \text{ g/mL}) = 0.228 \text{ g/mL}$$

y

$$\text{Masa de } H_2SO_4 \text{ por mL de ácido al } 98\% = (0.98)(1.84 \text{ g/mL}) = 1.80 \text{ g/mL}$$

Ya se puede hacer que V_2 sea el volumen del ácido al 98% necesario para 100 mL de H_2SO_4 al 20%.

$$\text{Volumen}_1 \times \text{concentración}_1 = \text{volumen}_2 \times \text{concentración}_2$$

$$100 \text{ mL} \times 0.228 \text{ mg/mL} = V_2 \times 1.80 \text{ mg/mL} \quad \text{y, al despejar,} \quad V_2 = 12.7 \text{ mL de } H_2SO_4 \text{ conc.}$$

12.28. ¿Qué volúmenes de HCl N/2 y N/10 se deben mezclar para obtener 2 L de HCl N/5?

Sea v = volumen de N/2 necesario y sea 2 L − v el volumen de N/10 requerido.

Cantidad de equivalentes de N/5 = (cantidad de equivalentes de N/2) + (cantidad de equivalentes de N/10)

$$(2\text{ L})(\tfrac{1}{5}\text{N}) = v(\tfrac{1}{2}\text{N}) + (2\text{ L} - v)(\tfrac{1}{10}\text{N}), \text{ y al despejar, } v = 0.5\text{ L}$$

y al sustituir v por 0.5, se requieren 0.5 L de disolución N/2 y 1.5 L de disolución N/10.

12.29. ¿Cuántos mL de H_2SO_4 concentrado, densidad 1.84 g/mL con 98% de H_2SO_4 en peso, se necesitan para preparar: *a*) 1 L de disolución 1 N; *b*) 1 L de disolución 3.00 N; *c*) 200 mL de disolución 0.500 N?

$$\text{Masa equivalente } H_2SO_4 = \tfrac{1}{2}(\text{masa molar}) = \tfrac{1}{2}(98.1) = 49.0 \text{ g/eq } H_2SO_4$$

El contenido de H_2SO_4 en 1 L del ácido concentrado es (0.98)(1 000 mL)(1.84 g/mL) = 1 800 g de H_2SO_4. La normalidad del ácido concentrado se calcula con:

$$\frac{1\,800 \text{ g } H_2SO_4/\text{L}}{49.0 \text{ g } H_2SO_4/\text{eq}} = 36.7 \text{ eq/L} = H_2SO_4 \text{ 36.7 N (concentrado)}$$

que ya permite utilizar la fórmula de dilución: $V_{\text{conc}} \times N_{\text{conc}} = V_{\text{diluida}} \times N_{\text{diluida}}$. Al despejar V_{conc} en cada caso,

a) $$V_{\text{conc}} = \frac{V_{\text{diluida}} \times N_{\text{diluida}}}{N_{\text{conc}}} = \frac{(1\text{ L})(1.00\text{ N})}{36.7\text{ N}} = 0.0272\text{ L} = 27.2\text{ mL concentrado } H_2SO_4$$

b) $$V_{\text{conc}} = \frac{V_{\text{diluida}} \times N_{\text{diluida}}}{N_{\text{conc}}} = \frac{(1\text{ L})(3.00\text{ N})}{36.7\text{ N}} = 0.0817\text{ L} = 81.7\text{ mL concentrado } H_2SO_4$$

c) $$V_{\text{conc}} = \frac{V_{\text{diluida}} \times N_{\text{diluida}}}{N_{\text{conc}}} = \frac{(0.200\text{ L})(0.500\text{ N})}{36.7\text{ N}} = 0.00272\text{ L} = 2.72\text{ mL concentrado } H_2SO_4$$

www.FreeLibros.com

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

CONCENTRACIONES EXPRESADAS EN UNIDADES FÍSICAS

12.30. ¿Cuánto NH_4Cl se requiere para preparar 100 mL de una disolución que contenga 70 mg de NH_4Cl por mL?

Resp. 7.0 g

12.31. ¿Qué masa de Na_2SO_4 cristalino se necesita para obtener 1.5 L de una disolución que contenga 0.375 mol de la sal por litro de la disolución?

Resp. Se requieren 79.899 g de Na_2SO_4 (la mayor parte de las balanzas en los laboratorio de química pesan con una exactitud de tres cifras)

12.32. Entre las usos del latón (30% de zinc y 70% de cobre, en peso), está la fabricación de proyectiles y de radiadores de automóvil. ¿Cuántos moles de cada componente hay en una muestra de 18 g?

Resp. 0.083 mol de Zn y 0.198 mol de Cu

12.33. Se pueden fabricar brocas para concreto con un acero que contenga 0.50% en peso, de carbono; 1.35% en peso, de cromo; 0.28% en peso, de níquel, y 0.22% en peso, de vanadio. Se recibió una muestra de 1 kg de ese acero, de un proveedor potencial, y el departamento de control de calidad lo analizó. Indique la cantidad de moles de cada uno de los componentes de esa muestra.

Resp. 0.416 mol de C, 0.147 mol de Cr, 0.048 mol de Ni y 0.043 mol de V.

12.34. ¿Qué masa, en g, de una disolución concentrada que contiene 37.9% de HCl en peso se necesitará para tener 5.0 g de HCl?

Resp. 13.2 g

12.35. En un experimento se requieren 100 g de una disolución de NaOH al 19.7%. ¿Cuántos gramos de NaOH y de H_2O se necesitan mezclar para obtener la disolución?

Resp. 19.7 g de NaOH y 80.3 g de H_2O

12.36. ¿Cuánto $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ se necesita para preparar 1 L de disolución que contenga 20 mg de Cr^{3+}/mL?

Resp. 102 g

12.37. Calcule el volumen de HNO_3 diluido, al 19% en peso, con densidad 1.11 g/cm^3, que contenga 10 g de HNO_3.

Resp. 47 cm^3 o 47 mL

12.38. ¿Qué composición porcentual de Na_2SO_4 (densidad 1.03) contiene 0.001 g de sal por mL de disolución?

Resp. Na_2SO_4 0.097%

12.39. ¿Cuántos centímetros cúbicos de una disolución de 40 g de $CaCl_2$/L se necesitan para reaccionar con 0.642 g de Na_2CO_3 puro? En la reacción de metátesis se forma $CaCO_3$.

Resp. 16.8 cm^3 o 16.8 mL

12.40. ¿Qué volumen de una disolución de NaCl que contenga 0.5 g/mL se requiere para reaccionar exactamente con 25 g de $AgNO_3$ (el AgCl es un precipitado que se produce en esta reacción).

Resp. 17.1 mL

12.41. Se hace pasar amoniaco gaseoso por agua y se obtiene una disolución cuya densidad es 0.93 g/mL y contiene 18.6% de NH_3 en peso. ¿Qué masa de NH_3 (mg) hay por mililitro de disolución?

Resp. 173 mg/mL

12.42. Para 100 mL de agua pura a 4°C, ¿qué volumen se puede preparar con ácido clorhídrico concentrado, con densidad 1.175 g/mL y 34.4% de HCl en peso?

Resp. 130 mL

12.43. Un litro de leche pesa 1.032 kg. La grasa que contiene, 4% en volumen, tiene una densidad de 0.865 g/mL. ¿Cuál es la densidad de la leche sin grasa?

Resp. 1.039 g/mL

www.FreeLibros.com

12.44. Un pegamento soluble en benceno se obtiene fundiendo 49 g de brea en una bandeja de hierro y agregando 28 g de goma laca y 28 g de cera de abejas. ¿Cuánto se necesita de cada componente para preparar 75 kg de pegamento?

Resp. 35 kg de brea, 20 kg de goma laca, 20 kg de cera de abejas

12.45. ¿Cuánto $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ y agua deben pesarse para preparar una disolución de 100 g que contenga 5.0% de $CaCl_2$?

Resp. 9.9 g de $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ y 90.1 g de agua

12.46. ¿Qué masa de $BaCl_2$ se necesitaría para preparar 250 mL de una disolución que tenga la misma concentración de Cl^- que otra que contiene 3.78 g de NaCl por 100 mL?

Resp. 16.8 g de $BaCl_2$

12.47. Aunque no se suele hacer, se calcularán la molalidad y molaridad de una aleación (una disolución de metal en metal). El acero al níquel contiene pequeñas cantidades de níquel, mezclado con hierro. *a*) Exprese la molalidad de 2.5 g de Ni (masa atómica = 58.69) disueltos en 1 000 mL de Fe (masa atómica = 55.85, densidad = 7.66 g/cm^3, en condiciones de laboratorio). *b*) Exprese la molaridad de la disolución metálica (sin cambio de volumen).

Resp. *a*) 0.0056 m; *b*) 0.0426 M

12.48. Con los datos del problema anterior, calcule las fracciones mol de Ni y de Fe.

Resp. 0.000311 para el Ni y 0.9997 para el Fe

12.49. El contenido de sulfatos en 6.00 L de agua potable se determina evaporando algo de agua para obtener una disolución más concentrada con menos volumen. Ese volumen entonces se trata con disolución de $BaCl_2$, con lo que se precipitan 0.0965 g de $BaSO_4$. Exprese la concentración del ion sulfato, en ppm.

Resp. 6.62 ppm

12.50. Se puede adicionar nitrato de plata, $AgNO_3$, al agua potable, como reactivo para analizar la concentración de cloro que se usó para matar bacterias y otros organismos patógenos. Se produce AgCl en forma de un precipitado blanco y denso. Una muestra de 10 mL de agua necesitó 1.35 mL de $AgNO_3$ con 0.00366 g de Ag^+ por mL para agotar todo el cloro. ¿Cuál es la concentración de Cl^- en la muestra, expresada en ppm (densidad de la muestra = 1.000 g/mL)?

Resp. 162 ppm

12.51. Una muestra de aire en una planta química se analizó en un espectrómetro de masas. Los resultados revelaron la presencia de 1.2×10^{-8} moles de benceno por mol de aire. Exprese la concentración del benceno, C_6H_6, en partes por mil millones (ppb) en peso. Suponga que la masa molar promedio del aire es 29.

Resp. 32 partes por mil millones

CONCENTRACIONES EXPRESADAS EN UNIDADES QUÍMICAS

12.52. *a*) Se pueden cromar superficies para protegerlas contra la corrosión usando una disolución de $Cr(NO_3)_3$. ¿Cuál es la masa de Cr^{3+} en 25 L de una disolución 1.75 M? *b*) El dorado puede hacerse usando una disolución de $Au(NO_3)_3$ 3.50 M. ¿Qué masa de Au^{3+} hay en 12.75 L de esta disolución?

Resp. *a*) 2 275 g Cr^{3+}; *b*) 8 790 g Au^{3+}

12.53. *a*) ¿Qué masa de plata se debe pesar para producir 10 L de $AgNO_3$ 6 M? *b*) ¿Qué masa de oro se requiere para 10 L de $Au(NO_3)_3$ 6 M?

Resp. *a*) 6.5 kg de Ag; *b*) 11.8 kg de Au

12.54. ¿Cuál es la molaridad de una disolución que contiene 37.5 g de $Ba(MnO_4)_2$ por litro y cuál es la concentración molar de cada tipo de iones?

Resp. 0.100 M $Ba(MnO_4)_2$; 0.100 M Ba^{2+}; 0.200 M MnO_4^-

12.55 Una disolución tiene la etiqueta "$Ba(MnO_4)_2$ 0.100 M". ¿Qué normalidad debe indicar la etiqueta si se usa como: *a*) agente oxidante en ácido fuerte (se produce Mn^{2+}); *b*) agente oxidante en disolución ligeramente ácida (se produce MnO_2), o *c*) precipitante para $BaSO_4$?

Resp. *a*) 0.500 N; *b*) 0.300 N; *c*) 0.100 N

www.FreeLibros.com

12.56. ¿Cuántos gramos de soluto se requieren para preparar 1 L de $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 1 M?

Resp. 219.1 g

12.57. La presencia de agua de hidratación cambia las cantidades de materiales necesarias para preparar disoluciones. *a*) El ion cobre(II) en disolución se utiliza a veces para matar las bacterias en el agua. ¿Cuál es la masa de $CuSO_4$ necesaria para preparar 1 L de $CuSO_4$ 5 M? *b*) ¿Qué masa de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se requiere para obtener la misma disolución? Suponga que el volumen no cambia al mezclar.

Resp. *a*) 800 g $CuSO_4$; *b*) 1 250 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

12.58. Para comprobar cálculos se puede estimar la cantidad de una sustancia necesaria para obtener una disolución. *a*) Empleando números de masa: 7 para el litio, 12 para el carbono y 16 para el oxígeno, estime la cantidad de carbonato de litio necesaria para obtener 1 L de una disolución de Li_2CO_3 3M. *b*) Ahora haga los cálculos usando las masas atómicas para comparar.

Resp. *a*) 222 g; *b*) 221.674 g (diferencia 0.674 g, menos de 0.4% de error).

12.59. ¿Qué masa (g) de $CaCl_2$ anhidro se requiere para preparar: *a*) 1 L de $CaCl_2$ 1 M; *b*) 2.50 L de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.200 M; *c*) 650 mL de $CaCl_2$ 0.600 M?

Resp. *a*) 111 g; *b*) 55.5 g; *c*) 43.3 g

12.60. Una sola gota de dimetilmercurio, CH_3—Hg—CH_3, en la piel puede causar la muerte. ¿Cuál es la molaridad mínima de dimetilmercurio que tenga 5.0×10^{-5} g de Hg^{2+} en una gota, suponiendo que hay 20 gotas/mL?

Resp. 5×10^{-3} M

12.61. Se disolvió una muestra de 6.00 g de un polímero en 280 mL de disolvente. Las mediciones con presión osmótica indican que su concentración fue 2.12×10^{-4} M. Calcule la masa molar del polímero.

Resp. $\mathsf{M} = 1.01 \times 10^5$ g/mol

12.62 Se disuelven en suficiente agua exactamente 100 g de NaCl para tener 1 500 mL de disolución. ¿Cuál es la concentración molar de la disolución preparada de esta manera?

Resp. 1.14 M

12.63. Suponga que es el responsable de preparar 2.25 L de una disolución que debe contener sulfato de cobre(II) 0.082 M. ¿Cuál es la masa de $CuSO_4$ que debe pesar? (Densidad = 1.00 g/mL y no hay cambio de volumen.)

Resp. 29.5 g de $CuSO_4$

12.64. Calcule la molalidad de: *a*) 0.65 mol de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, en 250 g de H_2O; *b*) 45 g de glucosa en 1 kg de agua; *c*) 18 g de glucosa en 200 g de agua.

Resp. *a*) 2.6 m; *b*) 0.25 m; *c*) 0.50 m

12.65. ¿Cuántos gramos de $CaCl_2$ se deben agregar a 300 mL de agua para obtener $CaCl_2$ 2.46 m?

Resp. 82 g

12.66. Se pueden obtener tres compuestos a partir de la deshidratación de dos moléculas de $C_4H_8O_4$ (eliminando una molécula de H_2O) para obtener $C_8H_{14}O_7$, la posterior deshidratación entre una molécula con 8 carbonos y una con 4 carbonos, conduce a la formación de $C_{12}H_{20}O_{10}$. Se prepararon tres disoluciones: 50 g de $C_4H_8O_4$ en 2 L de agua, 50 g de $C_8H_{14}O_7$ en 2 L de agua y 50 g de $C_{12}H_{20}O_{10}$ en 2 L de disolución. ¿Cuáles son las molalidades de esas disoluciones?

Resp. 0.208 m; 0.113 m; 0.077 m

12.67. Una disolución contiene 57.5 mL de etanol, C_2H_5OH, y 600 mL de benceno, C_6H_6. ¿Cuántos gramos de alcohol hay por 1 000 g de benceno? ¿Cuál es la molalidad de la disolución? Las densidades son 0.80 g/cm^3 del etanol y 0.90 g/cm^3 del benceno.

Resp. 85 g, 1.85 mol/kg o 1.85 molal

12.68. El ácido benzoico, C_6H_5COOH, es soluble en benceno, C_6H_6. ¿Cuál es la molalidad de una disolución en la que se disuelven 3.55 g de ácido benzoico en 75 mL de benceno? (La densidad del benceno es 0.866 g/mL a la temperatura del experimento.)

Resp. 0.45 m

www.FreeLibros.com

12.69. Una disolución contiene 10.0 g de CH_3CO_2H, ácido acético, en 125 g de H_2O. Exprese la concentración como: *a*) fracción mol de CH_3CO_2H y de H_2O, *b*) molalidad del ácido.

Resp. *a*) X(ácido) = 0.024, y X(agua) = 0.976; *b*) 1.33 molal

12.70. Una disolución contiene 116 g de acetona (CH_3COCH_3), 138 g de etanol (C_2H_5OH) y 126 g de H_2O. Calcule la fracción mol de cada sustancia.

Resp. X(acetona) = 0.167; X(alcohol) = 0.250; X(agua) = 0.583

12.71. ¿Cuál es la fracción mol del soluto en una disolución acuosa 1.00 molal?

Resp. 0.0177

12.72. Una disolución acuosa tiene una etiqueta que dice $HClO_4$ al 35.0%, y su densidad es 1.251 g/mL. Calcule la molaridad y la molalidad de la disolución.

Resp. 4.36 M, 5.36 m

12.73. Se preparó una disolución de sacarosa disolviendo 13.5 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$ en agua suficiente para tener exactamente 100 mL, y la densidad determinada fue 1.050 g/mL. Calcule la concentración molar y la molalidad de la disolución.

Resp. 0.395 M, 0.431 m

12.74. Para un soluto de masa molar, M, demuestre que la concentración molar, M, y la molalidad, m, de la disolución se relacionan mediante la fórmula:

$$M\left(\frac{\mathsf{M}}{1\,000}+\frac{1}{m}\right)=d$$

donde d es la densidad de la disolución, en g/cm^3 (g/mL). (*Sugerencia:* Demuestre que cada centímetro cúbico de disolución contiene MM/1 000 g de disolución y M/m g de disolvente.) Utilice esta ecuación para comprobar los resultados de los problemas 12.70 y 12.71.

12.75. ¿Qué volumen de una disolución 0.232 N contiene: *a*) 3.17 meq de soluto, *b*) 6.5 eq de soluto?

Resp. *a*) 13.7 mL; *b*) 28.0 L

12.76. Determine la molaridad de cada una de las disoluciones siguientes: *a*) 166 g de KI/L de disolución; *b*) 33.0 g de $(NH_4)_2SO_4$ en 200 mL de disolución; *c*) 12.5 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en 100 cm^3 de disolución; *d*) 10.0 mg de Al^{3+} por centímetro cúbico de disolución.

Resp. *a*) 1.00 M; *b*) 1.25 M; *c*) 0.500 M; *d*) 0.370 M

12.77. ¿Qué volumen de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.200 M contiene 500 mg de Ni^{2+}?

Resp. 42.6 mL

12.78. ¿Qué volumen de H_2SO_4 concentrado (densidad 1.835 g/cm^3, 93.2% de H_2SO_4 en peso) se requiere para preparar 500 mL de disolución 3.00 N de ácido?

Resp. 43.0 mL

12.79. Calcule el volumen de HCl concentrado (densidad 1.19 g/cm^3, 38% de HCl en peso) que se requiere para preparar 18 L de ácido N/50.

Resp. 29 cm^3 o 29 mL

12.80. Calcule la masa de $KMnO_4$ necesaria para preparar 80 mL de $KMnO_4$ N/8, para que la disolución final sirva como agente oxidante en una disolución ácida, siendo Mn^{2+} el producto de la reacción.

Resp. 0.316 g

12.81. Se tiene esta ecuación sin balancear: $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+} + H_2O$.

a) ¿Cuál es la normalidad de una disolución de $K_2Cr_2O_7$, de la cual 35.0 mL contienen 3.87 g de $K_2Cr_2O_7$?

b) ¿Cuál es la normalidad de una disolución de $FeSO_4$, de la cual 750 mL contienen 96.3 g de $FeSO_4$?

Resp. *a*) 2.25 N; *b*) 0.845 N

12.82. ¿Qué masa de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ se necesita para tener 500 mL de disolución 0.200 N, suponiendo que:

$$2S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

Resp. 24.8 g

www.FreeLibros.com

12.83. Se disolvió una muestra de 4.51 g de un compuesto en 98.0 g de disolvente. Al determinar el punto de congelación se vio que la disolución era 0.388 m. ¿Cuál es la masa molar del compuesto desconocido?

Resp. 119 g/mol o 119 M

12.84. Un analista desea usar $BaCl_2$ para preparar 60.0 mL de disolución de Ba^{2+} 0.500 M y su única fuente de $BaCl_2$ en el almacén es 2.66 g de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Sabiendo que el ion nitrato no interferirá con su procedimiento, decide completar la diferencia usando $Ba(NO_3)_2$. ¿Cuánto $Ba(NO_3)_2$ necesita?

Resp. 4.99 g de $Ba(NO_3)_2$

PROBLEMAS DE DILUCIÓN

12.85. Una disolución contiene 75 mg de NaCl por mililitro. ¿Hasta qué grado se debe diluir para obtener una disolución que contenga 15 mg de NaCl por mL?

Resp. Cada mililitro de la disolución original se diluye con agua hasta un volumen de 5 mL.

12.86. ¿Cuántos centímetros cúbicos de disolución con 100 mg de Co^{2+} por centímetro cúbico se necesitan para preparar 1.5 L de disolución con 20 mg de Co^{2+} por centímetro cúbico?

Resp. 300 cm^3

12.87. Calcule el volumen aproximado de agua que se debe agregar a 250 mL de una disolución 1.25 N para hacerla 0.500 N (sin tomar en cuenta cambios de volumen).

Resp. 375 mL

12.88. ¿Cuál es el volumen de HNO_3 6M que se debe medir para obtener 175 mL de HNO_3 4.5 M?

Resp. 131 mL

12.89. ¿Qué concentración molar de HCl resulta cuando se mezclan 15 mL de HCl 6 M y 15 mL de NaOH 3 M?

Resp. HCl 1.5 M

12.90. Determine el volumen de ácido nítrico diluido (densidad 1.11 g/mL, 19.0% de HNO_3 en peso) que se puede preparar diluyendo con agua 50 mL del ácido concentrado (densidad 1.42 g/mL, 69.8% de HNO_3 en peso). Calcule la concentración molar y la molalidad de los ácidos concentrado y diluido.

Resp. 234 mL; concentraciones molares 15.7 y 3.35; concentraciones molales 36.7 y 3.72

12.91. ¿Qué volumen de alcohol al 95% en peso (densidad 0.809 g/cm^3) se debe usar para preparar 150 cm^3 de alcohol al 30.0% en peso (densidad 0.957 g/cm^3)?

Resp. 56.0 cm^3

12.92. ¿Qué volúmenes de HCl 12 N y 3 N deben mezclarse para preparar 1 L de HCl 6 N?

Resp. $\frac{1}{3}$ de litro de 12N, $\frac{2}{3}$ de litro de 3 N

12.93. ¿Cuál es la concentración molar de una disolución preparada mezclando 300 mL de H_2SO_4 0.0200 M con 200 mL de H_2SO_4 0.0300 M?

Resp. 0.024 M

12.94. Se evaporaron 500 mL de NaCl 0.0865 M hasta que sólo quedaron 127 mL. Calcule la concentración molar de la disolución evaporada.

Resp. NaCl 0.341 M

www.FreeLibros.com

REACCIONES CON DISOLUCIONES VALORADAS

13

VENTAJAS DE LAS DISOLUCIONES VALORADAS PARA VOLUMETRÍA

Una *disolución valorada*, *disolución patrón* o *disolución estándar* es aquella que se prepara con una concentración conocida. En forma específica, una disolución valorada se emplea para determinar la concentración de otra disolución con la cual reacciona. El procedimiento que se usa es el de *titulación*, con el cual se agrega la disolución valorada a determinado volumen de la disolución desconocida (o *disolución problema*) hasta que concluye la reacción química. La terminación de la reacción se puede detectar mediante un producto, como la formación de un precipitado, o con un *indicador*. Los indicadores son sustancias sensibles a cambios en las disoluciones, que pueden señalar cuándo se termina la reacción al cambiar de color.

Ahora bien, cabe señalar entonces dos puntos delicados sobre las titulaciones. El primero es que se deben medir los volúmenes de la disolución problema y de la disolución valorada con cuidado para que los cálculos reflejen lo que realmente está presente. El segundo punto se relaciona con la ejecución de una titulación: se debe estar seguro de que las titulaciones se hagan lentamente para que no se rebase el punto final. Es posible rebasar el punto final porque la reacción es más lenta que la rapidez con que se añaden las gotas, o bien, porque las gotas caen con más rapidez que con la que se puede percibir el cambio de color.

El objetivo del procedimiento de la titulación es utilizar todo el problema, registrando la cantidad de disolución valorada necesaria en la titulación. Una vez terminada, con esa cantidad de disolución valorada se pueden hacer cálculos para determinar la concentración de la disolución problema. La determinación del problema mediante la titulación se basa en el conocimiento de la composición de la disolución valorada mediante:

$$\text{Cantidad de moles} = (\text{cantidad de litros}) \times (\text{concentración molar})$$

o bien

$$\text{Cantidad de milimoles} = (\text{cantidad de mililitros}) \times (\text{concentración molar})$$

ESTEQUIOMETRÍA CON DISOLUCIONES

A veces, en el cálculo intervienen un ácido monoprótico y una dihidroxi-base, u otro conjunto de condiciones en las que la relación no es 1:1. Se deben registrar las diversas concentraciones para no confundirse con las molaridades. Sin embargo, los cálculos estequiométricos con disoluciones de normalidad especificada son más sencillos. De acuerdo con la definición de masa equivalente, explicada en el capítulo 12, dos disoluciones reaccionan exactamente entre ellas si contienen la misma cantidad de equivalentes. El cálculo respectivo es:

www.FreeLibros.com

$$\text{Volumen}_1 \times \text{normalidad}_1 = \text{volumen}_2 \times \text{normalidad}_2, \quad \text{es decir,} \quad V_1N_1 = V_2N_2$$

Suponga que se tiene una disolución valorada y se necesita obtener información sobre una sustancia que no se disuelve en agua. Las disoluciones de normalidades definidas son útiles aun cuando sólo uno de los reactivos se disuelva. En este caso, la cantidad de equivalentes (o meq) del reactivo que no se halla en disolución (no está disuelto) se determina como de costumbre: dividiendo la masa en gramos (o mg) de la muestra entre la masa equivalente. La razón por la que esto es válido es porque la cantidad de equivalentes (o meq) de un reactivo debe ser igual a la cantidad de eq (o meq) del otro, al aplicar $V_1N_1 = V_2N_2$.

PROBLEMAS RESUELTOS

13.1. ¿Qué volumen de disolución de H_2SO_4 1.40 M se necesita para reaccionar exactamente con 100 g de Al?

Como con cualquier problema donde aparece la palabra *reaccionar*, la probabilidad de que se necesite una ecuación química balanceada es casi una certeza. La reacción de desplazamiento simple, balanceada, es:

$$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$$

Método molar

$$\text{Cantidad de moles de Al en 100 g Al} = \frac{100\,\text{g}}{27.0\,\text{g/mol}} = 3.70\,\text{mol de Al}$$

$$\text{Cantidad de moles de } H_2SO_4 \text{ necesarias para 3.70 mol de Al} = \frac{3}{2}(3.70) = 5.55\,\text{mol } H_2SO_4$$

$$\text{Volumen de 1.40 M } H_2SO_4 \text{ que contiene 5.55 moles de } H_2SO_4 = \frac{5.55\,\text{mol}}{1.40\,\text{mol/L}} = 3.96\,\text{L}$$

Método de factor unitario

$$\left(\frac{100\text{ g Al}}{27.0\text{ g Al/mol Al}}\right)\left(\frac{3\text{ moles de } H_2SO_4}{2\text{ moles de Al}}\right)\left(\frac{1\text{ L de disolución } H_2SO_4}{1.40\text{ mol de } H_2SO_4}\right) = 3.96\,\text{L}$$

13.2. Al valorar o estandarizar una disolución de $AgNO_3$ se encontró que se necesitan 40.0 mL de ella para precipitar todo el ion cloruro contenido en 36.0 mL de NaCl 0.520 M. ¿Cuántos gramos de cloruro de plata se podrían obtener a partir de 100 mL de la disolución de $AgNO_3$?

$$AgNO_3(ac) + NaCl(ac) \rightarrow AgCl(s) + NaCl(ac)$$

La ecuación balanceada indica que se debe usar la misma cantidad de moles de $AgNO_3$ que de NaCl. (Como en los capítulos anteriores, n es la cantidad de moles.)

$$n(AgNO_3) = n(NaCl) = (0.0360\text{ L})(0.520\text{ mol de NaCl/L de disolución}) = 0.01872\text{ mol de soluto}$$

Entonces, 40.0 mL de disolución de $AgNO_3$ contienen 0.01872 mol de $AgNO_3$, es decir, 0.01872 mol de Ag. Con estos datos, 100 mL de la disolución contienen:

$$\left(\frac{100\,\text{mL}}{40.0\,\text{mL}}\right)(0.01872\,\text{mol Ag})(107.9\,\text{g Ag/mol Ag}) = 5.05\,\text{g Ag}$$

13.3. Se necesitaron exactamente 40.0 mL de $AgNO_3$ 0.225 M para reaccionar con 25.0 mL de una disolución de NaCN. Calcule la molaridad del NaCN si la reacción se representa con la siguiente ecuación:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^-$$

www.FreeLibros.com

Ya que $n(AgNO_3) = (0.0400\ L)(0.225\ mol/L) = 0.00900\ mol\ de\ AgNO_3$

y $n(NaCN) = 2 \times n(AgNO_3) = 0.0180\ mol\ de\ NaCN$

Entonces, 25.0 mL de la disolución de NaCN contienen 0.0180 mol de NaCN, y

$$M = \frac{0.0180\,mol}{0.025\,L} = NaCN\ \ 0.72\,M$$

13.4. ¿Qué volumen, en mL, de NaOH 6.0 N se requiere para neutralizar 30 mL de HCl 4.0 N?

Como $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$, y se puede aplicar la fórmula $V_1N_1 = V_2N_2$, simplemente se sustituye y se despeja la normalidad que se busca.

$$V_{base}N_{base} = V_{ácido}N_{ácido}, \qquad \text{que se transforma en} \quad V_{base} \times 6.0\ N = 30\ mL \times 4.0\ N$$

entonces,
$$\text{volumen de NaOH} = \frac{(30\,mL)(4.0\,N)}{6.0\,N} = 20\,mL\ \text{de disolución NaOH}$$

13.5. ¿Cuál es la normalidad de una disolución de H_3PO_4 si 40 mL de ella neutralizan 120 mL de NaOH 0.531 N?

Como se trabaja con normalidades, los solutos reaccionarán exactamente entre sí. En consecuencia,

$$(\text{volumen de } H_3PO_4) \times (\text{normalidad de } H_3PO_4) = (\text{volumen de NaOH}) \times (\text{normalidad de NaOH})$$

$$(40\,mL)(\text{normalidad de } H_3PO_4) = (120\,mL)(0.531\,N)$$

$$N\ H_3PO_4 = \frac{(120\,mL)(0.531\ N)}{40\,mL} = H_3PO_4\,1.59\ N$$

Nota: La disolución de este problema es válida porque no es necesario saber si se pueden sustituir uno, dos o tres hidrógenos del H_3PO_4 (ni siquiera es necesario recordar la fórmula del ácido). La normalidad se determinó por la reacción del ácido con una base de concentración conocida. De acuerdo con el concepto de normalidad, el ácido tendrá la misma concentración (N) que la base, 1.59 N, en reacciones con cualquier base fuerte en condiciones similares. Sin embargo, para obtener la concentración molar del ácido, sería necesario conocer la cantidad de hidrógenos sustituibles en la reacción, que no se conoce.

En un caso como el del presente problema, donde una sustancia puede tener varias masas equivalentes, la normalidad determinada con un tipo de reacción no necesariamente es la normalidad en otras reacciones. Por ejemplo, si se usara una base débil como NH_3, en lugar de una base fuerte, para neutralizar el ácido, o si se cambiara el método de detección del punto de neutralización (con un indicador diferente), la masa equivalente (y la normalidad) del ácido fosfórico bien podría ser diferente.

13.6. *a*) ¿Qué volumen de H_2SO_4 5.00 N neutraliza a una disolución que contiene 2.50 g de NaOH? *b*) ¿Qué masa, en gramos, de H_2SO_4 puro se necesita en la reacción?

a) Un equivalente de H_2SO_4 reacciona completamente con un equivalente de NaOH. La masa equivalente de NaOH es su masa molar, 40.0. Entonces,

$$\text{Cantidad de equivalentes en } 2.50\,g\ NaOH = \frac{2.50\,g}{40.0\,g/eq} = 0.0625\,eq\ \text{de NaOH}$$

$$\text{Cantidad de litros} \times N = \text{cantidad de equivalentes}$$

$$\text{Cantidad de litros} = \frac{\text{cantidad de eq}}{N} = \frac{0.0625}{5.00} = 0.0125\ L\ \text{o bien } 12.5\,mL$$

b) Entonces, la masa de ácido se calcula a partir del resultado del primer cálculo anterior.

$$\text{Masa equivalente de } H_2SO_4 = \frac{1}{2} \times \text{masa molar} = \frac{1}{2}(98.08) = 49.04\,g$$

$$\text{Masa de } H_2SO_4 \text{ necesario} = (0.0625\,eq)(49.04\,g/eq) = 3.07\,g\ H_2SO_4\ \text{puro}$$

www.FreeLibros.com

13.7. Una muestra de 0.250 g de un ácido sólido se disolvió en agua y se neutralizó con 40.0 mL de base 0.125 N. ¿Cuál es la masa equivalente del ácido?

$$\text{Cantidad de meq de la base} = (40.0\,\text{mL})(0.125\,\text{meq/mL}) = 5.00\,\text{meq}$$

$$\text{Cantidad de meq del ácido} = \text{cantidad de meq de la base} = 5.00\,\text{meq}$$

$$\text{Masa equivalente del ácido} = \frac{250\,\text{mg}}{5.00\,\text{meq}} = 50\,\text{mg/meq} = 50\,\text{g/eq}$$

13.8. Se requieren exactamente 48.4 mL de disolución de HCl para neutralizar totalmente 1.240 g de $CaCO_3$ puro. Calcule la normalidad del ácido.

Cada ion carbonato requiere dos iones hidrógeno para neutralizarse, según la reacción:

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Por esta relación, la masa equivalente del $CaCO_3$ es 50.05, la mitad de la masa molar.

$$\text{Cantidad de equivalentes en } 1.240\,\text{g } CaCO_3 = \frac{1.240\,\text{g}}{50.05\,\text{g}} = 0.0248\,\text{eq de } CaCO_3$$

Así, 48.4 mL de la disolución ácida contiene 0.0248 eq de HCl

$$N = \frac{\text{cantidad de eq}}{\text{cantidad de litros}} = \frac{0.0248\,\text{eq}}{0.0484\,\text{L}} = 0.512\,\text{N}$$

13.9. Cuando se titularon 50 mL de una disolución de Na_2CO_3 con HCl 0.102 M, se necesitaron 56.3 mL de éste para la neutralización completa, de acuerdo con la misma reacción que en el problema 13.8, en la que se requieren dos iones hidrógeno por cada ion carbonato. Calcule la masa de $CaCO_3$, en gramos, que se precipitaría si se agregara un exceso de $CaCl_2$ a una porción separada de 50.0 mL de la disolución de Na_2CO_3.

Método del factor unitario

$$\text{Masa de } CaCO_3 = \left(\frac{56.3\,\text{mL}}{1\,000\,\text{mL/L}}\right)\left(\frac{0.102\,\text{mol HCl}}{1\,\text{L}}\right)\left(\frac{1\,\text{mol } Na_2CO_3}{2\,\text{mol HCl}}\right)\left(\frac{1\,\text{mol } CaCO_3}{1\,\text{mol } Na_2CO_3}\right)\left(\frac{100.1\,\text{g } CaCO_3}{1\,\text{mol } CaCO_3}\right)$$

$$\text{Masa } CaCO_3 = 0.287\,\text{g de } CaCO_3$$

13.10. Se hierve una muestra de 10.0 g de "licor de amoniaco" con un exceso de NaOH, y el amoniaco desprendido se pasa por 60 mL de H_2SO_4 0.90 N. Se requieren exactamente 10.0 mL de NaOH 0.40 N para neutralizar el exceso de ácido sulfúrico (que no neutralizó el NH_3). ¿Qué porcentaje de NH_3 tiene el "licor de amoniaco" examinado?

$$\begin{aligned}\text{Cantidad de meq de } NH_3 \text{ en 10.0 g de licor de amoniaco} &= (\text{meq } H_2SO_4) - (\text{meq de NaOH}) \\ &= (60\,\text{mL})(0.90\,\text{meq/mL}) - (10.0\,\text{mL})(0.40\,\text{meq/mL}) \\ &= 50\,\text{meq } NH_3\end{aligned}$$

En experimentos de neutralización, la masa equivalente de NH_3 es igual que la masa molar, 17.0, de acuerdo con la reacción $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$. Entonces, la masa de amoniaco en la muestra es (50 meq)(17.0 mg/meq) = 850 mg, que son 0.85 g de amoniaco. Se puede calcular la fracción de la siguiente manera:

$$\text{Fracción de } NH_3 \text{ en la muestra} = \frac{0.85\,\text{g}}{10.0\,\text{g}} = 0.085, \qquad \text{que equivale a} \qquad 0.085 \times 100 = 8.5\%$$

13.11. Una muestra de 40.8 mL de un ácido equivale a 50.0 mL de una disolución de Na_2CO_3. De esta disolución, 25.0 mL equivalen a 23.8 mL de HCl 0.102 N. ¿Cuál es la normalidad del primer ácido?

www.FreeLibros.com

El volumen de HCl que se hubiera requerido para 50.0 mL de disolución de Na_2CO_3 es:

$$\left(\frac{50.0}{25.0}\right)(23.8\,\text{mL}) = 47.6\,\text{mL}$$

$$V_1N_1 = V_2N_2 \qquad \text{equivale a} \qquad (40.8\,\text{mL})(N_1) = (47.6\,\text{mL})(0.102\,\text{N})$$

$$N_1 = \text{ácido } 0.119\,\text{N}$$

13.12. Calcule la masa (g) de $FeSO_4$ que será oxidada por 24.0 mL de $KMnO_4$ 0.250 N en una disolución acidulada con ácido sulfúrico. A continuación se presenta la ecuación sin balancear para la reacción. La expresión de normalidad del $KMnO_4$ se calcula con respecto a esta reacción (el Mn pasa de +7 a +2 durante esta reacción).

$$MnO_4^- + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+} + H_2O$$

No es necesario balancear la ecuación. Lo único que se requiere saber es que el número de oxidación del hierro cambia de +2 a +3, de acuerdo con las cargas de los iones hierro. La masa equivalente del $FeSO_4$ es:

$$\text{Masa equivalente de } FeSO_4 = \frac{\text{masa molar}}{\text{cambio de número de oxidación}} = \frac{152}{1} = 152\ \text{g } FeSO_4/\text{eq}$$

Nota: Se hubiera llegado al mismo resultado si se hubiese usado la semirreacción balanceada. Esa reacción es $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^-$.

Sea w = masa requerida de $FeSO_4$.

$$\text{Cantidad de eq de } KMnO_4 = \text{cantidad de eq de } FeSO_4$$

$$(\text{Volumen de } KMnO_4) \times (\text{normalidad de } KMnO_4) = \frac{\text{masa de } FeSO_4}{\text{masa equivalente de } FeSO_4}$$

$$(0.0240\,\text{L})(0.250\,\text{eq/L}) = \frac{w}{152\,\text{g/eq}} \qquad \text{se transforma en} \qquad w = (0.0240\,\text{L})(0.250\,\text{eq/L})(152\,\text{g/eq})$$

$$w = 0.912\,\text{g } FeSO_4$$

13.13. ¿Qué volumen de $FeSO_4$ 0.1000 N se necesita para reducir 4.000 g de $KMnO_4$ en una disolución acidulada con ácido sulfúrico?

La normalidad del $FeSO_4$ se calcula con respecto a la reacción de oxidación-reducción del problema 13.12. En esa reacción, el número de oxidación del Mn cambia de +7 a +2. El cambio neto es 5. O bien, a partir de la semirreacción balanceada,

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

se puede apreciar que la transferencia de electrones es de 5 por cada ion permanganato. La masa equivalente de $KMnO_4$ en esta reacción es:

$$\frac{1}{5} \times (\text{masa molar}) = \frac{1}{5}(158.0) = 31.6\,\text{g/eq}$$

$$\text{Cantidad de eq de } FeSO_4 = \text{cantidad de eq de } KMnO_4$$

$$(\text{Volumen } FeSO_4) \times (0.1000\,\text{eq/L}) = \frac{4.000\,\text{g}}{31.6\,\text{g/eq}}$$

$$\text{Volumen de } FeSO_4 = 1.266\,\text{L}$$

13.14. Se sabe que una muestra contiene As_2O_3 y se disolvió mediante un proceso que convirtió el arsénico en H_3AsO_3. Éste se tituló con una disolución valorada de I_2, de acuerdo con la ecuación:

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+$$

Se necesitaron exactamente 40.27 mL de la disolución valorada de I_2 para llegar al punto final, indicado por la persistencia de un débil color de I_2. La disolución valorada se había preparado mezclando 0.4192 g de KIO_3 puro con exceso de KI y ácido, y a continuación disolviendo y diluyendo a 250.0 mL. El I_2 se forma durante la reacción:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

Calcule la masa de As_2O_3 en la muestra.

www.FreeLibros.com

Primero es necesario calcular la concentración molar de la disolución de I_2. Con el *método del factor unitario*, el cálculo es:

$$M = \left(\frac{0.4192\text{ g KIO}_3}{214.0\text{ g KIO}_3/\text{mol}}\right)\left(\frac{3\text{ mol I}_2}{1\text{ mol KIO}_3}\right)\left(\frac{1\,000\text{ mL/L}}{250.0\text{ mL}}\right) = 0.02351\text{ mol/L} = \text{I}_2\ 0.02351\text{ M}$$

Entonces, con el mismo método,

$$(0.04027\text{ L})(0.02351\text{ mol I}_2/\text{L})\left(\frac{1\text{ mol H}_3\text{AsO}_3}{1\text{ mol I}_2}\right)\left(\frac{1\text{ mol As}_2\text{O}_3}{2\text{ mol H}_3\text{AsO}_3}\right)(197.8\text{ g As}_2\text{O}_3/\text{mol})$$

Con el planteamiento anterior resulta 0.09363 g de As_2O_3.

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

13.15. ¿Cuál es el volumen, en mL, de $AgNO_3$ 0.25 M necesario para precipitar todo el ion cromato en 20 mL de una disolución que contiene 100 g de Na_2CrO_4 por litro? La reacción es:

$$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$$

Resp. 99 mL

13.16. Una muestra de 25 mL de ácido clorhídrico, que se usará para el tratamiento de albercas, requiere 44.2 mL de NaOH 6 M para su neutralización completa. *a*) ¿Cuál es la molaridad de la disolución de HCl? *b*) Calcule el porcentaje en peso/peso del HCl. La masa de la muestra es 25.00 g.

Resp. *a*) 10.6 M; *b*) 38.6%

13.17. Una muestra de 50.0 mL de disolución de Na_2SO_4 se trata con un exceso de $BaCl_2$. Si el $BaSO_4$ precipitado es 1.756 g, ¿cuál es la molaridad de la disolución de Na_2SO_4?

Resp. 0.1505 M

13.18. ¿Qué contenido de torio tenía una muestra que necesitó 35.0 mL de $H_2C_2O_4$ 0.0200 M para precipitar todo el torio como $Th(C_2O_4)_2$?

Resp. 81 mg

13.19. Se cree que existe Ba^{2+} en aguas residuales debajo de una instalación industrial. Una muestra de 25 mL de tal líquido se titula con disolución de Na_2SO_4 0.35 M, hasta que ya no se produce $BaSO_4$ insoluble se necesitaron 53 mL de la disolución de Na_2SO_4. Calcule la concentración de bario en el agua, en términos de *a*) molaridad y *b*) g de Ba^{2+}/mL.

Resp. *a*) 0.742 M; *b*) 0.10 g/mL

13.20. ¿Cuál es la concentración molar de una disolución de $K_4Fe(CN)_6$ si se necesitaron 40.0 mL para titular 150.0 mg de Zn (disuelto) para formar $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$?

Resp. 0.0382 M

13.21. Una muestra de 50.0 mL de disolución de NaOH requiere 27.8 mL de ácido 0.100 N en una titulación. *a*) ¿Cuál es su normalidad? *b*) ¿Cuántos mg de NaOH hay en cada centímetro cúbico (mL)?

Resp. *a*) 0.0556 N; *b*) 2.22 mg/cm^3

13.22. Al valorar una disolución de HCl se necesitaron 22.5 mL para neutralizar 25.0 mL de una disolución de Na_2CO_3 0.0500 M. ¿Cuál es la molaridad y la normalidad de la disolución de HCl? ¿Cuánta agua debe agregarse a 200 mL del ácido para que quede 0.100 N?

Resp. 0.111 M; 0.111 N; 22 mL

13.23. Se necesitaron exactamente 21 mL de ácido 0.80 N para neutralizar totalmente 1.12 g de una muestra impura de óxido de calcio. ¿Cuál es la pureza del CaO?

Resp. 42%

www.FreeLibros.com

13.24. El ácido sulfúrico es uno de los ácidos industriales más importantes, y es extremadamente relevante conocer su pureza. *a*) Calcule la normalidad de una muestra de 35 mL de H_2SO_4 que necesitan 46 mL de disolución de NaOH 0.5000 M para su neutralización completa; *b*) indique la concentración en molaridad.

Resp. *a*) 0.66 N; *b*) 0.33 M

13.25. El $Mg(OH)_2$ debe tener una pureza mayor de 96% para poder usarse en cierto proceso. Una muestra de 5.000 g requiere 60.60 mL de HCl 0.9000 M para su neutralización. Se sabe que la impureza es $MgCl_2$. Calcule la composición porcentual de $Mg(OH)_2$ en masa.

Resp. 31.8 % de $Mg(OH)_2$

13.26. En el *método de Kjeldahl*, el nitrógeno contenido en un alimento se convierte en amoniaco. Si el amoniaco procedente de 5.0 g del alimento basta exactamente para neutralizar 20 mL de ácido nítrico 0.100 M, calcule el porcentaje de nitrógeno en el alimento.

Resp. 0.56%

13.27. ¿Cuál es la pureza de H_2SO_4 concentrado (densidad 1.800 g/cm^3) si 5.00 cm^3 se diluyen en agua y se neutralizan con 84.6 mL de NaOH 2.000 M?

Resp. 92.2 %

13.28. Una alícuota de 10.0 mL de disolución de $(NH_4)_2SO_4$ se trató con un exceso de NaOH. El NH_3 gaseoso desprendido se absorbió en 50.0 mL de HCl 0.100 M. Para neutralizar el ácido restante se necesitaron 21.5 mL de NaOH 0.098 M. *a*) ¿Cuál es la concentración molar de $(NH_4)_2SO_4$? *b*) ¿Cuántos gramos de $(NH_4)_2SO_4$ hay en un litro de disolución?

Resp. *a*) 0.145 M; *b*) 19.1 g/L

13.29. Exactamente 400 mL de una disolución de un ácido produjeron 2.430 L de H_2 gaseoso, recibidos sobre agua a 21°C y 747.5 torr, cuando reaccionaron con un exceso de zinc. ¿Cuál es la normalidad del ácido? La presión de vapor de agua a 21°C es 18.6 torr.

Resp. 0.483 N

13.30. ¿Cuántos gramos de Cu serán sustituidos por 2.7 g de Al en 2.0 L de disolución de $CuSO_4$ 0.150 M?

Resp. 9.5 g

13.31. ¿Qué volumen de H_2SO_4 1.50 M liberará 185 L de H_2 gaseoso en condiciones normales, al reaccionar con un exceso de zinc?

Resp. 5.51 L

13.32. ¿Cuántos litros de H_2, en condiciones normales, se desprenden cuando reaccionan 500 mL de HCl 3.78 M con 125 g de Zn?

Resp. 21.2 L

13.33. Se requiere 1.243 g de un ácido para neutralizar 31.72 mL de una base valorada 0.1973 N. ¿Cuál es la masa equivalente de este ácido?

Resp. 203.8 g/eq

13.34. La masa molar de un ácido orgánico se determinó con el siguiente estudio de su sal de bario. Se convirtieron 4.290 g de la sal en el ácido libre, al reaccionar con 21.64 mL de H_2SO_4 0.477 M. Se sabe que la sal de bario contiene 2 moles de agua de hidratación por mol de Ba^{2+} y que el ácido es monoprótico. ¿Cuál es la masa molar del ácido anhidro?

Resp. 122.1 g/mol

13.35. Se estandarizó una disolución de $FeSO_4$ por titulación. Una alícuota de 25.00 mL de la disolución necesitó 42.08 mL de sulfato cérico 0.0800 N para su oxidación completa. ¿Cuál es la normalidad del sulfato de hierro(II)?

Resp. 0.1347 N

13.36. Se tomó una muestra de 15 g de tejido con posible contenido de arsénico. Se trata para que todo el arsénico presente se convierta en $As(NO_3)_3$ y se diluye hasta 500 mL. Se hace una titulación usando una disolución de H_2S 0.0050 M para precipitar el arsénico como As_2S_3. Se requiere un volumen de 0.53 mL (un poco menos que 11 gotas considerando 20 gotas/mL). ¿Cuánto arsénico, en ppm, había en el tejido?

Resp. 8.9 ppm de arsénico

www.FreeLibros.com

13.37. ¿Cuántos mL de KIO_3 0.0257 N se necesitarían para llegar al punto final de la oxidación de 34.2 mL de disolución de hidracina 0.0416 N en ácido clorhídrico?

Resp. 55.4 mL

13.38. ¿Cuántos gramos de $FeCl_2$ serán oxidados por 28 mL de disolución $K_2Cr_2O_7$ 0.25 N en HCl? La ecuación sin balancear es:

$$Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$$

Resp. 0.89 g

13.39. En un procedimiento de valoración se necesitaron 13.76 mL de disolución de sulfato de hierro(II) para reducir 25.00 mL de disolución de dicromato de potasio que se había preparado disolviendo 1.692 g de $K_2Cr_2O_7$ en agua y diluyendo hasta 500.0 mL. (Vea la reacción en el problema 13.38.) Calcule la molaridad y la normalidad de las disoluciones de dicromato de potasio y de sulfato de hierro(II).

Resp. $K_2Cr_2O_7$ 0.01150 M; 0.06901 N; $FeSO_4$ 0.1254 M; 0.1254 N

13.40. ¿Qué masa de MnO_2 se reduce con 35 mL de disolución de ácido oxálico $H_2C_2O_4$ 0.080 M en ácido sulfúrico? La ecuación sin balancear es:

$$MnO_2 + H^+ + H_2C_2O_4 \rightarrow CO_2 + H_2O + Mn^{2+}$$

Resp. 0.24 g

13.41. *a*) ¿Qué masa de $KMnO_4$ se requiere para oxidar 2.40 g de $FeSO_4$ en una disolución acidulada con ácido sulfúrico? *b*) ¿Cuál es la masa equivalente de $KMnO_4$ en esta reacción?

Resp. *a*) 0.500 g; *b*) 31.6 g/eq

13.42. Calcule la masa equivalente de $KMnO_4$ en la reacción:

$$Mn^{2+} + MnO_4^- + H_2O \rightarrow MnO_2 + H^+ \text{ (sin balancear)}$$

¿Cuántos gramos de $MnSO_4$ son oxidados por 1.25 g de $KMnO_4$?

Resp. 52.7 g/eq, 1.79 g

13.43. *a*) ¿Qué volumen de $K_2Cr_2O_7$ 0.0667 M se requiere para liberar el cloro de 1.20 g de NaCl en una disolución acidulada con H_2SO_4?

$$Cr_2O_7^{2-} + Cl^- + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + Cl_2 + H_2O \quad \text{(sin balancear)}$$

b) ¿Cuántos gramos de $K_2Cr_2O_7$ se requieren? *c*) ¿Cuántos gramos de cloro se liberan?

Resp. *a*) 51 mL; *b*) 1.01 g; *c*) 0.73 g

13.44. Si 25.0 mL de una disolución de yodo equivalen, como agente oxidante, a 0.125 g de $K_2Cr_2O_7$, ¿a qué volumen deben diluirse 1 000 mL para obtener una disolución 0.0500 M? La semirreacción del yodo es:

$$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$$

Resp. 1 020 mL

13.45. ¿Cuántos gramos de $KMnO_4$ deben emplearse para preparar 250 mL de una disolución de concentración tal que 1 mL equivalga a 5.00 mg de hierro en $FeSO_4$?

Resp. 0.707 g

13.46. ¿Qué masa de yodo hay en una disolución que requiere 40 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.112 M para reaccionar con ella?

$$S_2O_3^{2-} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + I^- \quad \text{(sin balancear)}$$

Resp. 0.57 g

www.FreeLibros.com

13.47. Todo el manganeso de cierta disolución se convirtió al ion MnO_4^- mediante contacto con bismutato de sodio. Se agregó una alícuota de 25.00 mL de $FeSO_4$ 0.0200 M, más que suficiente para reducir por completo el permanganato a Mn^{2+} en medio ácido. A continuación se tituló el exceso de Fe^{2+} en disolución ácida y se necesitaron 4.21 mL de $KMnO_4$ 0.0106 M. ¿Cuántos miligramos de manganeso había en la disolución original?

Resp. 3.04 mg

13.48. Los azúcares reductores suelen caracterizarse por el número R_{Cu}, que se define como la cantidad de miligramos de cobre reducida por 1 gramo del azúcar, en donde la semirreacción del cobre es:

$$Cu^{2+} + OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O \quad \text{(sin balancear)}$$

A veces conviene determinar el poder reductor de un carbohidrato con un método indirecto. En este método se oxidaron 43.2 mg del carbohidrato con un exceso de $K_3Fe(CN)_6$. El ion $Fe(CN)_6^{4-}$ formado en esta reacción requirió 5.29 mL de $Ce(SO_4)_2$ 0.0345 N para volver a oxidarse a $Fe(CN)_6^{3-}$ (la normalidad de la disolución de sulfato cérico es con respecto a la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+}). Determine el valor de R_{Cu} para la muestra. (*Sugerencia:* La cantidad de meq de Cu en una oxidación directa es igual a la cantidad de meq de Ce^{4+} en el método indirecto.)

Resp. 268

13.49. Un volumen de 12.53 mL de dióxido de selenio, SeO_2, 0.05093 M reaccionó exactamente con 25.52 mL de $CrSO_4$ 0.1000 M. En la reacción, el Cr^{2+} se oxidó a Cr^{3+}. ¿A qué número de oxidación pasó el selenio en la reacción?

Resp. 0

13.50. Se trató una muestra de 150 g de mineral con ácido clorhídrico para extraer el cobre en forma de $CuCl_2$. Los 587 mL de la disolución se titularon con NaOH 0.75 M para precipitar $Cu(OH)_2$, y para ello se necesitaron 41.7 mL. ¿Cuál es el contenido del mineral, expresado en kg de Cu/ton métrica (1 000 kg) de mineral?

Resp. 6 620 kg de Cu/ton métrica de mineral

13.51. Una disolución ácida de $KReO_4$, con 26.83 mg de renio combinado, se redujo haciéndola pasar por una columna con zinc granulado. La disolución efluente, incluyendo las aguas de lavado de la columna, se tituló con $KMnO_4$ 0.1000 N. Se necesitó un volumen de 11.45 mL del permanganato valorado para volver a oxidar todo el renio a ion perrenato, ReO_4^-. Suponiendo que el renio fuera el único elemento que se redujo, ¿cuál fue el número de oxidación al que se redujo el renio en la columna con zinc?

Resp. -1

13.52. El contenido de yodo de una disolución fue determinado por titulación con sulfato cérico en presencia de HCl, para convertir el I^- en ICl y el Ce^{4+} a Ce^{3+}. Una muestra de 250 mL de la disolución necesitó 20.0 mL de disolución de Ce^{4+} 0.050 M. ¿Cuál es la concentración de yodo en la disolución original, en mg/mL?

Resp. 0.25 mg/mL

13.53. Se puede usar una aleación de plata y cobre para fabricar monedas. Una muestra de 75.00 g de ella se trató con HCl suficiente para precipitar apenas toda la plata presente en forma de AgCl. El ácido consumido fue 16.32 mL de HCl 6.25 M. ¿Cuál es el porcentaje de cobre en la aleación?

Resp. 86.4%

13.54. Se disolvió una muestra de 0.518 g de caliza y a continuación se precipitó el calcio como oxalato de calcio, CaC_2O_4. El precipitado se filtró, se lavó y se disolvió en disolución de ácido sulfúrico. En esas condiciones se requieren 40.0 mL de $KMnO_4$ 0.0500 M para titular la disolución. ¿Qué porcentaje de CaO hay en la caliza? La ecuación de la titulación, sin balancear, es:

$$MnO_4^- + CaC_2O_4 + (H^+)_2SO_4^{2-} \rightarrow CaSO_4 + Mn^{2+} + CO_2 + H_2O$$

Resp. 54.2%

13.55. La cadaverina es un compuesto orgánico que tiene un olor fuerte y desagradable. Al tratar 15.00 mL de una disolución maloliente con 1.75 mL de HCl 5 M se eliminó el olor (el olfato era el indicador). *a*) ¿Cuál es la normalidad de la disolución maloliente? *b*) ¿Por qué se pide la normalidad y no la molaridad?

Resp. *a*) 0.58 N. *b*) La molaridad de la disolución depende de la cantidad de iones H^+ que puede aceptar cada molécula de cadaverina, y esa información no se indicó.

www.FreeLibros.com

13.56. Suponga que la reacción entre iones fosfato e iones calcio avanza hasta su terminación, formando $Ca_3(PO_4)_2$. Si 50.0 mL de $Ca(NO_3)_2$ 0.400 M se mezclan con 100.0 mL de Na_3PO_4 0.300 M, ¿cuál será la molaridad final de los iones Ca^{2+}, NO_3^-, Na^+ y PO_4^{3-} en la disolución resultante?

Resp. No hay Ca^{2+}, NO_3^- 0.267 M, Na^+ 0.600 M, PO_4^{3-} 0.111 M

13.57. ¿Cuántos mililitros de NaOH 0.0876 M deben agregarse a 50.0 mL de HCl 0.0916 M para obtener una disolución en la que la concentración de H^+ sea 0.0010 M?

Resp. 51.1 mL

13.58. Un problema con las disoluciones valoradas de NaOH es que absorben CO_2 del aire, que reacciona con el OH^- para formar CO_3^{2-}, que interfiere con el punto final de las titulaciones de ácidos. Un joven químico emprendedor tenía 975.0 mL de NaOH 0.3664 M, y creyendo que había absorbido algo de CO_2, le agregó 10 mL de $Ba(OH)_2$ 0.500 M. Con la adición se precipitó todo el ion carbonato en forma de $BaCO_3(s)$. Después de filtrar el $BaCO_3$, volvió a normalizar la disolución y la encontró con OH^- 0.3689 M. ¿Cuántos gramos de $BaCO_3$ sólido se eliminaron?

Resp. 0.38 g

13.59. El ácido cítrico, como otros ácidos, tiene sabor agrio y es el causante de la acidez del jugo de naranja. Suponiendo que todo el ácido presente sea ácido cítrico, se tituló una muestra de un litro con 193 mL de NaOH 0.75 M. Si el ácido cítrico es el único componente del jugo de naranja que reacciona, ¿cuál es la normalidad del ácido cítrico presente?

Resp. 0.15 N

13.60. Se cree que una disolución contiene nitrato de plomo(II) y se tituló con Na_2SO_4 0.035 M. ¿Cuánta disolución de Na_2SO_4 se requiere para precipitar $PbSO_4$ a partir de 1 L de disolución saturada de nitrato de plomo(II)? La disolución se satura con $PbSO_4$ 1.3×10^{-4} M.

Resp. Más de 3.7 mL agregados causarán la aparición de un precipitado.

www.FreeLibros.com

PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES 14

INTRODUCCIÓN

Hay una serie de propiedades que poseen las disoluciones que varían, con frecuencia, con la concentración de las partículas del soluto, independientemente de su composición química. En otras palabras, esas propiedades tienden a cambiar con la concentración. Se les llama *propiedades coligativas* y comprenden cambios en el punto de congelación, punto de ebullición, presión de vapor y presión osmótica.

Con mucha frecuencia, los cambios de comportamiento se presentan dentro de un intervalo de concentraciones algo estrecho, pero se pueden calcular dentro de esos límites. En forma notable, hay disoluciones que varían de la misma manera dentro de todo el intervalo de concentraciones y se llaman *disoluciones ideales*. Las fuerzas de interacción entre las moléculas de disolvente y de soluto, en la disolución ideal, son iguales que entre las moléculas de cada componente por separado. Durante la formación de una disolución ideal a partir de componentes separados, no hay cambios de volumen (los volúmenes son aditivos sin aumento ni disminución) y hay cambio de entalpía. Ciertos pares de sustancias químicamente similares, como metanol (CH_3OH) y etanol (C_2H_5OH), o benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8), forman disoluciones ideales. Las sustancias diferentes, como etanol y benceno, forman disoluciones no ideales.

ABATIMIENTO DE LA PRESIÓN DE VAPOR

La presión de vapor del disolvente se reduce a medida que aumenta la concentración del soluto (una relación inversa). En general, el análisis de la presión de vapor se relaciona con la concentración de solutos *no volátiles* y, por consiguiente, sólo se considera la tendencia del disolvente a dejar la disolución. Se ha determinado, experimentalmente, que las disoluciones *diluidas* de igual molalidad, con el mismo disolvente y distintos solutos no electrólitos (sin disociación) muestran *la misma disminución (abatimiento) de la presión de vapor* en todos los casos.

También de manera experimental se ha determinado algo interesante acerca de los cambios de la presión de vapor. Suponga que se deben preparar dos disoluciones, la disolución I y la disolución II, a partir del mismo disolvente, con solutos no volátiles y no electrólitos. Se toman dos porciones idénticas del disolvente y se colocan en distintos recipientes. En el caso de la disolución I, ésta se prepara usando un soluto para alcanzar determinada molalidad. En el caso de la disolución II se prepara una disolución hasta llegar a la misma molalidad, pero con dos solutos diferentes. El abatimiento de la presión de vapor del disolvente es la misma en ambas disoluciones.

www.FreeLibros.com

La *ley de Raoult* establece que *el abatimiento de la presión de vapor es proporcional a la fracción mol del soluto* (o bien, que *la presión de vapor es proporcional a la fracción mol del disolvente*). En forma de ecuación:

Abatimiento de la presión de vapor del disolvente

$$\Delta P = \text{(presión de vapor del disolvente puro)} - \text{(presión de vapor de la disolución)}$$

$$= \text{(presión de vapor del disolvente puro)} \times \text{(fracción mol de soluto)}$$

o bien Presión de vapor del disolvente en la disolución

$$= \text{(presión de vapor del disolvente puro)} \times \text{(fracción mol del disolvente)}$$

En la segunda forma se ha identificado la presión de vapor de la disolución con la presión de vapor del disolvente en la disolución, porque se supone que el soluto es no volátil.

Además, se puede aplicar la ley de Raoult cuando se mezclan dos componentes volátiles. En sistemas de líquidos que se mezclan en todas proporciones formando disoluciones ideales, la ley de Raoult, en forma de la segunda ecuación, se aplica por separado a la presión parcial de cada componente volátil.

Presión parcial de cualquier componente en la disolución

$$= \text{(presión de vapor de ese componente puro)} \times \text{(fracción mol del componente)}$$

La ley de Raoult se explica con la hipótesis de que las moléculas de soluto en la superficie del líquido interfieren con el escape de las moléculas de disolvente hacia la fase vapor. Debido al abatimiento de la presión de vapor, el *punto de ebullición de la disolución se eleva* y el *punto de congelación disminuye*, en comparación con los puntos de ebullición y congelación del disolvente puro.

ABATIMIENTO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN, ΔT_f

Al enfriar la mayor parte de las disoluciones diluidas, el disolvente comienza a cristalizar antes de que lo haga el soluto. La temperatura a la que empiezan a aparecer los cristales del disolvente es el *punto de congelación* de esa disolución. El punto de congelación de una disolución siempre es *menor* que el punto de congelación del disolvente puro. En disoluciones diluidas, el abatimiento del punto de congelación, ΔT_f, es directamente proporcional a la cantidad de moles (cantidad de moléculas) del soluto presentes. El cambio en el punto de congelación se calcula restando al punto de congelación del disolvente puro, el punto de congelación real de la disolución, del: $\Delta T_{f\,(\text{disolvente})} - T_{f(\text{disolución})}$. La ecuación del cambio en el punto de congelación es:

$$\Delta T_f = k_f m$$

donde m es la molalidad de la disolución (capítulo 12). Si esta ecuación fuera válida hasta una concentración de 1 m, el abatimiento del punto de congelación en una disolución 1 m de cualquier no electrólito disuelto en el disolvente sería k_f, y se llama *constante molal del punto de congelación* o, simplificando, *constante del punto de congelación*. El valor de k_f es una propiedad característica de cada disolvente.

EJEMPLO 1 El valor de k_f para el agua es 1.86°C/m (1.86 K/m), que se puede expresar en la forma 1.86°C · kg de H_2O/mol de soluto (1.86 K · kg de H_2O/mol de soluto), después de algunas operaciones algebraicas. Eso quiere decir que la disolución con 1 mol de azúcar de caña (342 g, alrededor de $\frac{3}{4}$ lb) disuelto en 1 kg de agua se debe congelar a −1.86°C.

El abatimiento del punto de congelación sugerido en el ejemplo 1 es correcto si la relación es válida para esta disolución concentrada. Como se mencionó antes (y se dirá después), las leyes son más exactas cuando se aplican a concentraciones bajas (diluidas). Además, algunos de esos cálculos serían más exactos si se usara la fracción mol; sin embargo, a bajas concentraciones, el error debido a cálculos basados en la molalidad es muy bajo.

www.FreeLibros.com

ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN, ΔT_b

En comparación con el punto de ebullición del disolvente puro, las disoluciones diluidas que contienen ese disolvente hierven a *mayor temperatura*. En las disoluciones diluidas, la elevación del punto de ebullición es directamente proporcional a la cantidad de moles (o moléculas) de soluto. La ecuación del cambio del punto de ebullición es:

$$\Delta T_b = k_b m$$

La *constante molal del punto de ebullición* del disolvente es k_b. Como en el caso de k_f, el valor numérico es una propiedad del disolvente puro y es independiente del soluto, suponiendo que el soluto sea no volátil y no electrólito. También se supone, en las tablas de valores de k_b, que la presión es 1 atm (*presión normal*).

EJEMPLO 2 La constante molal del punto de ebullición para el agua es 0.512°C/*m*. Si se disuelve 1 mol de azúcar de caña (342 g/mol) en 1 kg de agua, la disolución hervirá a 100.512°C, suponiendo presión normal. De acuerdo con esta relación, una disolución con medio mol de azúcar (171 g) herviría a 100.256°C/*m* y con dos moles de azúcar (684 g) lo haría a 101.024°C/*m*. Sin embargo, no necesariamente son disoluciones que se puedan obtener, ¡suponga disolver 684 g de azúcar en un litro de agua!

Nota: Sería útil memorizar las constantes relacionadas con el agua. Es un compuesto extremadamente importante en este planeta, necesario para la vida, y un disolvente de uso común. ¡Muchos profesores suponen que usted ya las conoce a la hora del examen!

PRESIÓN OSMÓTICA

Imagine un recipiente con una disolución separada de su disolvente puro por una membrana que permita el paso del disolvente a través de ella, pero no el paso del soluto. La membrana que permite que pasen ciertas sustancias pero no otras es una *membrana semipermeable*. Como las sustancias *se difunden* (tienden a pasar de mayor a menor concentración), el disolvente lo hará atravesando la membrana semipermeable y hacia la disolución (*ósmosis*). El concepto se analizará más adelante.

Imagine que el disolvente se separa de la disolución mediante una membrana semipermeable y que un tubo se eleva en la parte del recipiente que contiene la disolución, como se muestra en la figura 14-1. El volumen de la disolución aumentará por el disolvente que le llega (al mismo tiempo se diluye con el disolvente) y parte de ella ascenderá por el tubo abierto. En cierto momento, el peso que ejerce la disolución hacia abajo se igualará a la presión que impulsa a la disolución hacia arriba (*presión osmótica*) y se habrá alcanzado el equilibrio, después de lo cual ya no aumentará la altura de la disolución en el tubo. La *presión osmótica* (presión que se mide en esta fase del proceso) se puede expresar en las unidades usuales, como Pa, atm, psi o torr.

La presión osmótica, π, de una disolución diluida de un no electrólito se determina con una ecuación que equivale, formalmente, a la *ley de los gaess ideales*:

$$\pi = MRT$$

donde M es la molaridad y T está en la escala Kelvin. Si $R = 0.0821$ L · atm/mol · K, el valor de π estará en atm y se podrá expresar en otras unidades de presión, al igual que R, mediante la conversión de atm a la unidad que se desee.

DESVIACIONES DE LAS LEYES DE LAS DISOLUCIONES DILUIDAS

Todas las leyes que se han descrito son válidas para disoluciones diluidas de no electrólitos. Si hay un soluto que sea un electrólito, sus iones contribuyen en forma independiente a la concentración molal (o molar) efectiva. Debido a las interacciones entre los iones, los efectos no son tan grandes como los que se determinarían con ecuaciones matemáticas.

EJEMPLO 3 Una disolución que contiene 0.100 mol de KCl por kilogramo de agua se congela a −0.345°C. El abatimiento del punto de congelación se calcula usando la cantidad de partículas independientes. Si el KCl se ionizara por completo, la molalidad de las partículas sería 0.200 m y el punto de congelación calculado bajaría respecto de 0°C en:

www.FreeLibros.com

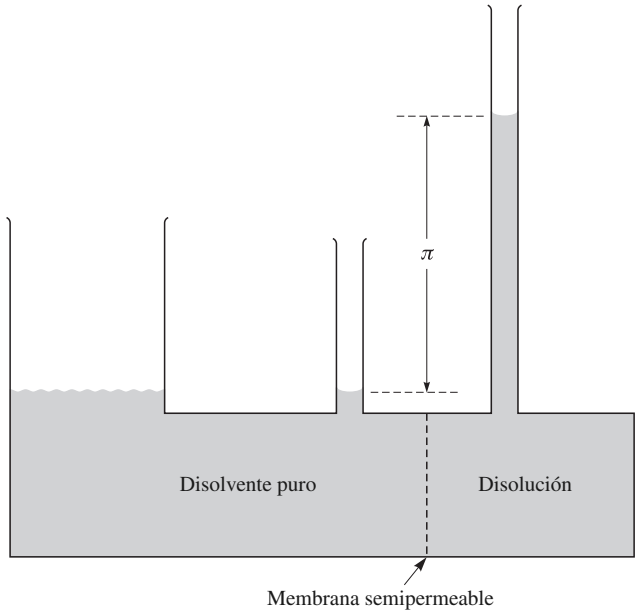


Figura 14-1

$$\Delta T_f = k_f m = 1.86^\circ\text{C}/m \times 0.200\, m = 0.372^\circ\text{C}$$

el punto de congelación teórico sería −0.372°C en lugar de −0.345°C. Esta diferencia de puntos de congelación indica que los iones no son totalmente independientes entre sí. Se debe notar que una disolución de $BaCl_2$ 0.100 *m* se congela a −0.470°C, pero lo calculado (con Ba^{2+} y $2Cl^-$, 3 iones) debería ser ($3 \times 1.86 \times 0.1 = 0.558$°C) el punto de congelación de −0.558°C.

Al calcular ΔT_f y ΔT_b, la cantidad teórica de iones se puede indicar con una *i*, como sigue:

$$\Delta T_f = ik_f m \qquad \text{y} \qquad \Delta T_b = ik_b m$$

y el valor de *i*, aunque se supone que debe ser un número entero, en muchos casos no lo es. El valor de *i* para el KCl del ejemplo 3 es en realidad 1.85 y no los 2 que se obtienen al suponer que los iones K^+ y Cl^- son independientes. En el caso del $BaCl_2$, el valor real de *i* es 2.53 y no 3.

Para toda disolución diluida, sea de electrólito o de no electrólito, las desviaciones respecto a cualquiera de las leyes de las disoluciones diluidas son iguales a las desviaciones de cualquier otra, en una base fraccionaria o porcentual. Es decir,

$$\frac{\Delta T_f - (\Delta T_f)^\circ}{(\Delta T_f)^\circ} = \frac{\Delta T_b - (\Delta T_b)^\circ}{(\Delta T_b)^\circ} = \frac{\Delta P - (\Delta P)^\circ}{(\Delta P)^\circ} = \frac{\pi - \pi^\circ}{\pi^\circ}$$

en donde los símbolos marcados con ° indican los valores calculados con las leyes de las disoluciones diluidas.

DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS

La *ley de Henry* establece que, a temperatura constante, la concentración de un gas poco soluble en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas en el espacio sobre el líquido. La concentración se puede expresar en masa o en cantidad de moles del gas disuelto en un volumen específico de líquido.

Cuando se pone en contacto una mezcla de dos gases con un disolvente, la cantidad de cada gas que se disuelve es igual que si estuviera presente él solo, a una presión igual a su presión parcial en la mezcla de gases.

www.FreeLibros.com

La ley de Henry sólo se aplica a disoluciones diluidas y a bajas presiones. Si el gas es muy soluble en el disolvente, es muy probable que reaccione con el disolvente. Por ejemplo, el CO_2 parece disolverse bastante bien en agua, pero en realidad reacciona y produce H_2CO_3. Las disoluciones que se comportan de esta manera no se apegan en absoluto a la ley de Henry.

LEY DE DISTRIBUCIÓN

Un soluto se distribuye entre dos disolventes *inmiscibles* (sustancias que no se mezclan) de modo que la relación de su concentración en disoluciones diluidas en los dos disolventes es constante, independientemente de la concentración real en cada disolvente. Los disolventes se separan en capas o fases, porque no se mezclan. En este caso se supone que ambas concentraciones tienen base volumétrica (por ejemplo, mol/L).

EJEMPLO 4 Para la distribución de yodo entre éter dietílico y agua a temperatura ambiente, el valor aproximado de la constante es 200. Eso quiere decir que:

$$K = \frac{\text{concentración de yodo en éter dietílico}}{\text{concentración de yodo en agua}} = 200$$

El valor de esta relación de concentraciones se llama *relación de distribución* o *coeficiente de distribución*. Es igual a la relación de las solubilidades (por unidad de volumen) en los dos disolventes, si las disoluciones saturadas en esos disolventes están lo suficientemente diluidas para que se aplique la ley de distribución.

PROBLEMAS RESUELTOS

ABATIMIENTO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN

14.1. El punto de congelación del alcanfor puro es 178.4°C y su constante molal del punto de congelación, k_f, es 40.0°C/*m*. Calcule el punto de congelación de una disolución que contiene 1.50 g de un compuesto de masa molar $\mathsf{M} = 125$ g/mol, disuelto en 35.0 g de alcanfor.

Como para resolver este problema se debe calcular ΔT, que depende de la concentración molal, se tienen que calcular los moles de soluto.

$$m = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kg de disolvente}} = \frac{\text{g de soluto}/\mathsf{M}}{\text{kg de disolvente}} = \frac{(1.50/125)\,\text{moles de soluto}}{(35/1\,000)\,\text{kg de disolvente}} = 0.343\,\text{mol/kg}$$

A continuación se puede calcular, por sustitución, el abatimiento del punto de congelación.

$$\Delta T_f = k_f m \qquad \Delta T_f = (40.0°\text{C}/\,m)(0.343\,m) = 13.7°\text{C}$$

$$\text{Punto de congelación de la disolución} = (\text{punto de congelación del disolvente}) - \Delta T_f = 178.4°\text{C} - 13.7°\text{C} = 164.7°\text{C}$$

El resultado para el abatimiento del punto de congelación se podría obtener sustituyendo directamente en la ecuación de *T*, al desarrollar *m*, como sigue:

$$\Delta T_f = k_f m = k_f \frac{\text{g de soluto}/\mathsf{M}}{\text{kg de disolvente}} = \left(40.0\frac{°\text{C}\cdot\text{kg}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{\frac{1.50\text{ g de soluto}}{125\text{ g mol}}}{0.0350\text{ kg disolvente}}\right) = 13.7°$$

14.2. Una disolución que contiene 4.50 g de un no electrólito ($i = 1$) disuelto en 125 g de agua se congela a −0.372°C. Calcule la masa molar M del soluto.

Primero se calcula la molalidad a partir de la ecuación del punto de congelación.

$$T_f = k_f m \qquad 0.372°\text{C} = (1.86°\text{C}/\,m)m \qquad m = \frac{0.372°\text{C}}{1.86°\text{C}/\,m} = 0.200\,m$$

www.FreeLibros.com

Entonces, de acuerdo con la definición de molalidad, se calcula la cantidad de moles de soluto, n(soluto), en la muestra.

$$m = \frac{n(\text{soluto})}{\text{kg de disolvente}} \qquad \text{por reorganización} \qquad n(\text{soluto}) = m \times \text{kg de disolvente}$$

$$n(\text{soluto}) = (0.200\,\text{mol de soluto/kg de disolvente})(0.125\,\text{kg de disolvente}) = 0.0250\,\text{mol de soluto}$$

Y como $$\text{mol de soluto} = \frac{\text{masa de soluto}}{\mathsf{M}} \qquad \text{por reorganización} \qquad \mathsf{M} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{mol de soluto}}$$

Se despeja M: $$\mathsf{M} = \frac{4.50\,\text{g}}{0.0250\,\text{mol}} = 180\,\text{g/mol}$$

ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN

14.3. La masa molar de un soluto no volátil es 58.0. Calcule el punto de ebullición de una disolución que contiene 24.0 g del soluto disueltos en 600 g de agua. La presión barométrica es tal que el agua pura hierve a 99.725°C. *Nota:* Se espera que i sea 1, porque no se mencionó alguna disociación.

$$\text{Molalidad} = \frac{n(\text{soluto})}{\text{kg de disolvente}} = \frac{(24.0/58.0)\,\text{mol de soluto}}{0.600\,\text{kg de disolvente}} = 0.690\,m$$

$$\text{Elevación del punto de ebullición} = \Delta T_b = k_b m = (0.512°\text{C}/m)(0.690\,m) = 0.353°\text{C}$$

$$\text{Punto de ebullición de la disolución} = (\text{punto de ebullición del agua}) + \Delta T_b = 99.725°\text{C} + 0.353°\text{C} = 100.079°\text{C}$$

14.4. Se obtuvo una disolución disolviendo 3.75 g de un soluto no volátil en 95 g de acetona. Se observó que el punto de ebullición de la acetona pura fue 55.95°C y que el punto de ebullición de la disolución fue 56.50°C. Si el valor de k_b de la acetona es 1.71°C/m, ¿cuál es la masa molar aproximada del soluto?

Este problema es parecido al problema 14.2, pero el disolvente es acetona en lugar de agua (en los disolventes orgánicos no hay disociación, por tanto $i = 1$). Se usará la misma técnica que en el problema 14.2.

Primero, se calcula la molalidad a partir de la ecuación del punto de ebullición.

$$T_b = k_b m \qquad (56.50 - 55.95)°\text{C} = (1.71°\text{C}/m)m \qquad m = \frac{0.55°\text{C}}{1.71°\text{C}/m} = 0.322\,m$$

Después, según la definición de la molalidad, se calcula la cantidad de moles de soluto, n(soluto), en la muestra.

$$m = \frac{n(\text{soluto})}{\text{kg de disolvente}} \qquad \text{por reorganización} \qquad n(\text{soluto}) = m \times \text{kg de disolvente}$$

$$n(\text{soluto}) = (0.322\,\text{mol de soluto/kg de disolvente})(0.095\,\text{kg de disolvente}) = 0.0306\,\text{mol de soluto}$$

Y como $$\text{mol de soluto} = \frac{\text{masa de soluto}}{\mathsf{M}} \qquad \text{por reorganización} \qquad \mathsf{M} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{mol de soluto}}$$

se despeja M: $$\mathsf{M} = \frac{3.75\,\text{g}}{0.0306\,\text{mol}} = 123\,\text{g/mol}$$

PRESIÓN DE VAPOR

14.5. La presión de vapor de agua a 28°C es 28.35 torr. ¿Cuál es la presión de vapor de una disolución con 68 g de azúcar de caña, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en 1 000 g de agua, a 28°C?

$$\text{Moles de } C_{12}H_{22}O_{11} = \frac{68\,\text{g}}{342\,\text{g/mol}} = 0.20\,\text{mol de azúcar de caña}$$

$$\text{Moles de } H_2O = \frac{1\,000\,\text{g}}{18.02\,\text{g/mol}} = 55.49\,\text{mol de agua}$$

$$\text{Cantidad total de moles} = 0.20 + 55.49 = 55.69\,\text{mol}$$

$$\text{Fracción mol de } C_{12}H_{22}O_{11} = \frac{0.20}{55.69} = 0.0036 \qquad \text{Fracción mol de } H_2O = \frac{55.49}{55.69} = 0.9964$$

www.FreeLibros.com

Primer método

$$\text{Presión de vapor de la disolución} = \Delta P = (\text{presión de vapor del disolvente}) \times (\text{fracción mol del disolvente})$$
$$= \Delta P = (28.35 \text{ torr})(0.9964) = 28.25 \text{ torr}$$

Segundo método

$$\text{Abatimiento de la presión de vapor} = \Delta P = (\text{presión de vapor del disolvente}) \times (\text{fracción mol del soluto})$$
$$= \Delta P = (28.35 \text{ torr})(0.0036) = 0.10 \text{ torr}$$
$$\text{Presión de vapor de la disolución} = \Delta P = (28.35 - 0.10) \text{ torr} = 28.25 \text{ torr}$$

14.6. A 30°C, el benceno (M = 78.1) tiene una presión de vapor de 121.8 torr. Al disolver 15.0 g de un soluto no volátil en 250 g de benceno se obtuvo una disolución cuya presión de vapor fue 120.2 torr. Calcule la masa molar aproximada del soluto.

$$\text{Moles de benceno} = \frac{\text{g de benceno}}{\mathsf{M}} = \frac{250\,\text{g}}{78.1\,\text{g/mol}} = 3.20 \text{ moles de benceno}$$

$$\text{Moles de soluto} = \frac{15.0\,\text{g}}{\mathsf{M}}$$

Al sustituir en la ecuación anterior p.v. disolución = (p.v. disolvente puro) × (fracción mol de disolvente),

$$120.2\,\text{torr} = (121.8\,\text{torr})\left[\frac{3.20\,\text{mol}}{(15.0/\mathsf{M})\,\text{mol} + 3.20\,\text{mol}}\right] \quad \text{o sea} \quad 120.2 = (121.8\,\text{torr})\left(\frac{3.20\,\mathsf{M}}{15.0 + 3.20\,\mathsf{M}}\right)$$

Al despejar M, la masa resulta 350 g/mol. Observe que la exactitud del cálculo está limitada por el término 121.8 − 120.2, que aparece en el cálculo. La exactitud del resultado sólo es de una parte en 16.

14.7. A 20°C, la presión de vapor del metanol, CH_3OH, es 94 torr, y la presión de vapor del etanol, C_2H_5OH, es 44 torr. Como están muy relacionados, esos dos alcoholes mezclados forman un sistema de dos componentes que se comporta casi como lo predice la ley de Raoult a lo largo de todo el intervalo de concentraciones. Una disolución se obtiene mezclando 20 g de CH_3OH y 100 g de C_2H_5OH. *a*) Determine la presión parcial de cada uno de los alcoholes y la presión total de vapor de la disolución. *b*) Calcule la composición del vapor sobre la disolución aplicando la ley de Dalton (capítulo 5).

a) En una disolución ideal de dos líquidos no existe distinción entre soluto y disolvente. La ley de Raoult es válida para cada uno de los componentes de las disoluciones ideales. Cuando se mezclan dos líquidos para obtener una disolución ideal, la presión parcial de cada líquido es igual a la presión parcial que ejerce la sustancia pura, multiplicada por su fracción mol en la disolución. La masa molar del CH_3OH es 32 y la del C_2H_5OH es 46.

$$\text{Presión parcial } CH_3OH = (94\,\text{torr})\left(\frac{\frac{20}{32}\text{mol } CH_3OH}{\frac{20}{32}\text{mol } CH_3OH + \frac{100}{46}\text{mol } C_2H_5OH}\right)$$
$$= (94\,\text{torr})(0.22) = 21\,\text{torr}$$
$$\text{Presión parcial } C_2H_5OH = (44\,\text{torr})\left(\frac{\frac{100}{46}\text{mol } C_2H_5OH}{\frac{20}{32}\text{mol } CH_3OH + \frac{100}{46}\text{ mol } C_2H_5OH}\right)$$
$$= (44\,\text{torr})(0.78) = 34\,\text{torr}$$

La presión total de la mezcla gaseosa es igual a la suma de las presiones parciales de todos los componentes (ley de Dalton). La presión total es 55 torr (21 + 34).

www.FreeLibros.com

b) La ley de Dalton indica que la fracción mol de cualquier componente en una mezcla gaseosa es igual a su presión fraccionaria, es decir, su presión parcial dividida entre la presión total.

$$\text{Fracción mol de } CH_3OH = \frac{\text{presión parcial } CH_3OH}{\text{presión total}} = \frac{21 \text{ torr}}{55 \text{ torr}} = 0.38$$

$$\text{Fracción mol de } C_2H_5OH = \frac{\text{presión parcial } C_2H_5OH}{\text{presión total}} = \frac{34 \text{ torr}}{55 \text{ torr}} = 0.62$$

Como la fracción mol de los gases (ideales) es igual a su fracción en volumen, también se puede decir que el vapor consiste en 38% de CH_3OH en volumen. Observe que el vapor es relativamente más rico en el componente más volátil, el alcohol metílico (fracción mol 0.38), que en el líquido (fracción mol 0.22).

PRESIÓN OSMÓTICA

14.8. ¿Cuál sería la presión osmótica, a 17°C, de una disolución acuosa que contiene 1.75 g de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$, llamada también azúcar de caña) en 150 mL de disolución?

$$\text{Concentración molar} = \text{M} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litro de disolución}} = \frac{175 \text{ g}/ 342 \text{ g/mol}}{0.150 \text{ L}} = 0.0341 \text{ mol/L}$$

$$\text{Presión osmótica} = \pi = MRT = \left(0.0341 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)\left(\frac{0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(290 \text{ K}) = 0.812 \text{ atm}$$

14.9. Se determinó la presión osmótica de una disolución de un poliisobutileno sintético en benceno a 25°C. Con una muestra que contenía 0.20 g de soluto en 100 mL de disolución se observó un aumento de la presión osmótica de 2.4 mm en el equilibrio. La densidad de la disolución fue 0.88 g/mL. ¿Cuál es la masa molar del poliisobutileno?

La presión osmótica es igual a aquella de una columna de 2.4 mm de altura. Según la fórmula del capítulo 5:

$$\pi = \text{altura} \times \text{densidad} \times g = (2.4 \times 10^{-3} \text{ m})(0.88 \times 10^3 \text{ kg/m}^3)(9.81 \text{ m/s}^2) = 20.7 \text{ Pa}$$

Ya se puede determinar la concentración molar con la ecuación de la presión osmótica.

$$M = \frac{\pi}{RT} = \frac{20.7 \text{ N/m}^2}{(8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})(298 \text{ K})} = 8.3 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3 = 8.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

La disolución contenía 0.20 g de soluto por 100 mL de disolución, es decir, 2.0 g/L, y su contenido determinado fue 8.3×10^{-6} mol/L. Entonces,

$$\text{Masa molar} = \frac{2.0 \text{ g}}{8.3 \times 10^{-6} \text{ mol}} = 2.4 \times 10^5 \text{ g/mol}$$

14.10. Una disolución acuosa de urea tuvo un punto de congelación de -0.52°C. Calcule la presión osmótica de esa disolución a 37°C. Suponga que la concentración molar y la molalidad son numéricamente iguales.

Se calcula la molalidad de acuerdo con el abatimiento del punto de congelación, 0.52°C.

$$m = \frac{\Delta T_f}{k_f} = \frac{0.52 \text{°C}}{1.86 \text{°C}/ m} = 0.280 \, m$$

La hipótesis de que molalidad y molaridad son iguales no introduce un error grave en los cálculos cuando se trata de disoluciones acuosas diluidas. Las relaciones descritas en el capítulo 12 demuestran que $M \approx m$ cuando la densidad es 1 g/mL (1 g/cm^3) y $\text{M} < 1\,000/m$. La masa molar de la urea es 60.0 g/mol. Entonces se puede usar 0.280 mol/L como molaridad en la ecuación de la presión osmótica.

$$\pi = MRT = \left(0.280 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol}} \cdot \text{K}\right)(310 \text{ K}) = 7.1 \text{ atm}$$

www.FreeLibros.com

DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS

14.11. A 20°C y a una presión total de 760 torr, 1 L de agua disuelve 0.043 g de oxígeno puro o 0.019 g de nitrógeno puro. Suponiendo que el aire puro esté formado por 20% de oxígeno y 80% de nitrógeno, ambos en volumen, calcule la masa de oxígeno y de nitrógeno que disuelve 1 L de agua a 20°C, expuesta al aire a una presión total de 760 torr.

La *solubilidad* de un gas, es decir, la concentración del gas disuelto, se puede expresar como sigue:

$$\text{Solubilidad de Y} = k_{\text{H}}(\text{Y}) \times P(\text{Y})$$

Esta ecuación indica que la solubilidad de un gas disuelto, de una mezcla de gases (en este problema, de aire) es directamente proporcional a la presión parcial del gas. A la constante de proporcionalidad k_{H} se le llama *constante de la ley de Henry.* (*Nota:* Algunos autores definen la constante de la ley de Henry como el recíproco de k_{H} que aquí usamos.) Para calcular k_{H} con estos datos se observa que cuando el oxígeno puro está en equilibrio con el agua a una presión total de 760 torr,

$$P(\text{O}_2) = (760 \text{ torr}) - (\text{presión de vapor del agua})$$

Entonces, si p.v. es la presión de vapor del agua, de acuerdo con los datos,

$$k_{\text{H}}(\text{O}_2) = \frac{\text{solubilidad de O}_2}{P(\text{O}_2)} = \frac{0.043 \text{ g/L}}{760 \text{ torr} - \text{p.v.}}$$

$$k_{\text{H}}(\text{N}_2) = \frac{\text{solubilidad de N}_2}{P(\text{N}_2)} = \frac{0.019 \text{ g/L}}{760 \text{ torr} - \text{p.v.}}$$

Cuando el agua está expuesta al aire a una presión total de 760 torr,

$$P(\text{O}_2) = (0.20)(760 - \text{p.v.}) \qquad \text{y} \qquad P(\text{N}_2) = (0.80)(760 \text{ torr} - \text{p.v.})$$

Por consiguiente,

$$\text{Solubilidad} = k_{\text{H}}(\text{O}_2) \times \text{P}(\text{O}_2) = \left(\frac{0.043 \text{ g/L}}{760 \text{ torr} - \text{p.v.}}\right)(0.20)(760 \text{ torr} - \text{p.v.}) = 0.0086 \text{ g/L}$$

Si se aplica la misma técnica, resulta que la solubilidad del N_2 del aire en el agua es $(0.80)(0.019 \text{ g/L}) = 0.015 \text{ g/L}$

14.12. Una mezcla gaseosa de H_2 y O_2 contiene 70% de H_2 y 30% de O_2, en volumen. Si esa mezcla de gases está a 2.5 atm (sin tomar en cuenta la presión de vapor de agua) y se deja saturar con agua a 20°C, se observa que el agua contiene 31.5 cm^3 (en condiciones normales) de H_2/L. Calcule la solubilidad de H_2 (reducida a condiciones normales) a 20°C y 1 atm de presión parcial de H_2.

Como el volumen de un gas en condiciones normales es proporcional a su masa, el volumen del gas disuelto (reducido a condiciones normales) es proporcional a la presión parcial de ese gas.

$$\text{Presión parcial de H}_2 = (0.70)(2.5 \text{ atm}) = 1.75 \text{ atm}$$

$$\text{Solubilidad de H}_2 \text{ a 20°C y 1 atm} = \frac{1.00 \text{ atm}}{1.75 \text{ atm}}(31.5 \text{ cm}^3/\text{L}) = 18.0 \text{ cm}^3(\text{S.T.P.})/\text{L}$$

LEY DE DISTRIBUCIÓN: EXTRACCIÓN

14.13. Una muestra de 25 mL de una disolución acuosa con 2 mg de yodo se agitó con 5 mL de CCl_4 y se dejó separar (el CCl_4 y el agua no se mezclan). La solubilidad del yodo por unidad de volumen es 85 veces mayor en CCl_4 que en agua, a la temperatura del experimento, y se puede considerar que las dos disoluciones saturadas están "diluidas". *a*) Calcule la cantidad de yodo que queda en la fase acuosa. *b*) Si se hace una segunda extracción de la fase acuosa con otros 5 mL de CCl_4, calcule la cantidad de yodo que queda en el agua después de esta extracción.

www.FreeLibros.com

a) Se definirán $w =$ mg de yodo en la fase acuosa, en el equilibrio

y entonces, $2 - w =$ mg de yodo en la fase de CCl_4 en el equilibrio

La concentración de yodo en el agua será w mg de yodo/25 mL de agua. La concentración de yodo en la fase de CCl_4 será $(2 - w)/5$ (mg por mL de CCl_4). La relación se transforma en:

$$\frac{\text{conc. } I_2 \text{ en } CCl_4}{\text{conc. } I_2 \text{ en } H_2O} = \frac{85}{1} \quad \text{es decir} \quad \frac{(2-w)/5}{w/25} = \frac{85}{1} \quad \text{es decir} \quad \frac{2-w}{w} = 17$$

$$w = 0.11 \text{ mg yodo remanente}$$

Nota: Aunque este problema se presentó y se resolvió en mg/mL, se podría haber usado cualquier unidad de concentración volumétrica, siempre y cuando se utilizaran las mismas unidades, porque se simplifican los factores de conversión.

b) Sea $y =$ mg de yodo en la fase acuosa después de la segunda extracción

y entonces, $0.11 - y =$ mg de yodo en la fase de CCl_4 después de la segunda extracción

La concentración de yodo en la fase acuosa será $y/25$ y la concentración en la fase de CCl_4 será $(0.11 - y)/5$. Esta segunda relación se transforma en:

$$\frac{\text{conc. } I_2 \text{ en } CCl_4}{\text{conc. } I_2 \text{ en } H_2O} = \frac{85}{1} \quad \text{o sea} \quad \frac{(0.11-y)/5}{y/25} = \frac{85}{1} \quad \text{o sea} \quad \frac{0.11-y}{y} = 17$$

$w = 0.0061$ mg de yodo que quedan en el agua después de la segunda extracción

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

ABATIMIENTO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN Y ELEVACIÓN DEL PUNTO DE EBULLICIÓN

14.14. Una disolución que contiene 6.35 g de un no electrólito disuelto en 500 g de agua se congela a $-0.465°C$. Calcule la masa molar del soluto.

Resp. 50.8 g/mol

14.15. Una disolución que contiene 3.24 g de un no electrólito no volátil y 200 g de agua, hierve a 100.130°C, a 1 atm. ¿Cuál es la masa molar del soluto?

Resp. 63.9 g/mol

14.16. Calcule el punto de congelación y el punto de ebullición, a 1 atm, de una disolución que contiene 30.0 g de azúcar de caña (masa molar = 342) y 150 g de agua.

Resp. $-1.09°C$; 100.300°C

14.17. Suponga que tiene que preparar una disolución de azúcar de caña, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 1.000 *m*, con un kilogramo de agua. *a*) ¿Cuál es el punto de congelación calculado de la disolución? *b*) ¿Es práctico preparar tal disolución?

Resp. *a*) $-1.86°C$; *b*) No, para esta disolución se necesitarían 342 g de azúcar ($\pm\frac{3}{4}$lb) disueltos en ±1 L de agua, lo que no es probable que suceda cerca del punto de congelación del agua.

14.18. Se va a usar una disolución de nitrato de oro(III) en galvanoplastia; la disolución se preparó disolviendo 12.75 g de $Au(NO_3)_3$ en 500 mL de H_2O (densidad 1.000). ¿Cuáles son el punto de congelación y el punto de ebullición esperados?

Resp. Suponiendo que $i = 4$ (1 ion oro y 3 iones nitrato) cabe esperar un punto de congelación de $-0.495°C$ y uno de ebullición de 100.14°C.

14.19. Si la glicerina, $C_3H_5(OH)_3$ y el metanol, CH_3OH, se venden al mismo precio por kilogramo, ¿cuál sería el más barato para preparar una disolución anticongelante para el radiador de un automóvil?

Resp. El metanol (alcohol metílico). Dado que la masa molecular del metanol es mucho menor que la de la glicerina, un kilogramo de metanol contiene más moléculas que un kilogramo de glicerina. El grado de abatimiento del punto de congelación depende de la cantidad de partículas (en este caso, de moléculas) en la disolución. Para este argumento se requiere que las dos sustancias sean solubles en agua, que es el otro componente del anticongelante.

www.FreeLibros.com

14.20. ¿Cuánto etanol, C_2H_5OH, debe agregarse a 1 L de agua para que la disolución no se congele a más de $-4°F$?

Resp. 495 g de etanol (alcohol etílico)

14.21. Se cree que un polvo blanco contiene nitrato de talio(I) (peso molecular = 266). El punto de congelación de una disolución de 0.75 g del polvo disuelto en 50 g de H_2O fue $-0.13°C$. Suponiendo que la disociación fue completa, ¿podría ser $TlNO_3$?

Resp. No, ya que el punto de congelación debería ser $-0.21°C$.

14.22. ¿Cuál es la masa molecular del polvo blanco que se utilizó en el problema 14.21?

Resp. 215 g/mol

14.23. Se debe determinar la masa molar de un compuesto desconocido, usando un disolvente que tiene un punto de congelación de 30.16°C. Una disolución de 0.617 g de *para*-diclorobenceno, $C_6H_4Cl_2$, en 10.00 g del disolvente, tuvo un punto de congelación de 27.81°C, mientras que 0.526 g del compuesto desconocido en 10.00 g del disolvente causó que el punto de congelación bajara hasta 26.47°C. Calcule la masa molar del compuesto desconocido.

Resp. 79.8 g/mol

14.24. Para preservar tejidos a corto plazo se puede emplear etanol. Calcule el punto de congelación de una disolución mezclada si se tuviera que disolver 0.500 g de una triosa no volátil, $C_3H_6O_3$, en 25 g de etanol (C_2H_5OH, punto de congelación puro $= -114.6°C$, $k_f = 1.99°C/m$).

Resp. $-115.0°C$

14.25. ¿Cuál es el punto de congelación de una disolución de CH_3OH al 10% (en peso) en agua?

Resp. $-6.5°C$

14.26. Una disolución contiene 10.6 g de una sustancia no volátil disuelta en 740 g de éter dietílico. El punto de ebullición de la disolución es 0.284°C mayor que el punto de ebullición del éter dietílico puro. La constante molal del punto de ebullición es $2.11°C \cdot kg/mol$ para el éter dietílico. ¿Cuál es la masa molar de la sustancia?

Resp. 106 g/mol

14.27. Se determinó el punto de congelación de una muestra de naftaleno puro y fue 80.6°C. Cuando se disolvió 0.512 g de una sustancia en 7.03 g de naftaleno, el punto de congelación de la disolución fue 75.2°C. ¿Cuál es la masa molar del soluto? (La constante molal del punto de congelación del naftaleno es $6.80°C \cdot kg/mol$.)

Resp. 92 g/mol

14.28. El benceno puro se congela a 5.45°C. Se observó que una disolución con 7.24 g de $C_2Cl_4H_2$ (tetracloroetano) en 115.3 g de benceno se congela a 3.55°C. Con estos datos, calcule la constante molal del punto de congelación para el benceno.

Resp. $5.08°C \cdot kg/mol$

14.29. ¿Cuál es la presión osmótica, a 0°C, de una disolución acuosa que contiene 46.0 gramos de glicerina, $C_3H_5(OH)_3$, por litro?

Resp. 11.2 atm

14.30. Se sabe que un compuesto orgánico es no volátil y es no electrólito. Una muestra de 0.35 g del mismo se disuelve en agua y se diluye hasta 150 mL. Se mide la presión osmótica y resulta 0.04 atm a 25°C. ¿Cuál es el número de masa aproximado de este compuesto?

Resp. Unos 1 400 g/mol

14.31. Con los datos del problema 14.30, y sabiendo que la densidad de la disolución es 1.00 g/mL, *a*) calcule el punto de congelación de la disolución, y *b*) indique si el cambio en el punto de congelación sería adecuado para determinar la masa molecular del compuesto. *c*) ¿Sería mejor el cambio en el punto de ebullición para determinar la masa molecular, que el cambio en el punto de congelación?

Resp. *a*) 0.0031°C; *b*) el pequeño cambio en el punto de congelación sería difícil de medir y haría que el cambio en el punto de congelación no fuera adecuado para esta determinación. *c*) El cambio en el punto de ebullición sólo es 0.00087°C y entonces sería todavía más difícil de medir con exactitud.

14.32. Con frecuencia, durante el invierno se usa sal para fundir el hielo y la nieve de las carreteras; en esos momentos, la temperatura es $-4.500°C$. ¿Cuánto NaCl (disociación completa) se necesitaría para fundir 1 000 kg de hielo, bajando a $-4.500°C$ su temperatura de congelación?

Resp. 70.7 kg

www.FreeLibros.com

PRESIÓN DE VAPOR Y PRESIÓN OSMÓTICA

14.33. Se preparó una disolución de hemocianina de cangrejo, una proteína pigmentada que se extrae de tal especie, disolviendo 0.750 g en 125 mL de un medio acuoso. A 4°C se detectó un aumento de 2.6 mm en la presión osmótica de la disolución, cuya densidad era 1.00 g/mL. Calcule la masa molar de la proteína.

Resp. 5.4×10^5 g/mol. (*Nota*: La hemocianina es en los cangrejos lo que la hemoglobina en los humanos.)

14.34. La presión osmótica de la sangre es 7.65 atm a 37°C. ¿Cuánta glucosa, $C_6H_{12}O_6$, se debe utilizar por litro para que una inyección intravenosa tenga la misma presión osmótica que la sangre?

Resp. 54.2 g/L

14.35. La presión de vapor del agua a 26°C es 25.21 torr. ¿Cuál es la presión de vapor de una disolución que contiene 20.0 g de glucosa en 70 g de agua?

Resp. 24.51 torr

14.36. La presión de vapor de agua a 25°C es 23.76 torr. La presión de vapor de una disolución que contiene 5.40 g de una sustancia no volátil en 90 g de agua es 23.32 torr. ¿Cuál es la masa molar del soluto?

Resp. 57 g/mol

14.37. El bromuro de etileno, $C_2H_4Br_2$, y el 1,2-dibromopropano, $C_3H_6Br_2$, forman disoluciones ideales en todo el intervalo de composiciones. A 85°C, las presiones de vapor de los líquidos puros son 173 torr y 125 torr, respectivamente. *a*) Calcule la presión parcial de cada componente y la presión total de la mezcla a 85°C, si se disuelven 10.0 g de bromuro de etileno en 80.0 g de 1,2-dibromopropano. *b*) Calcule la fracción mol de bromuro de etileno en el vapor en equilibrio con la disolución anterior. *c*) ¿Cuál sería la fracción mol del bromuro de etileno en una disolución a 85°C, en equilibrio con una mezcla de vapores de las dos sustancias al 50:50?

Resp. *a*) bromuro de etileno, 20.5 torr; 1,2-dibromopropano, 112 torr; total, 132 torr; *b*) 0.155; *c*) 0.42

14.38. A 25°C, el etanol, C_2H_5OH, tiene una presión de vapor de 63 mmHg, mientras que la presión de vapor del 2-propanol, C_3H_7OH, es 45 mmHg. ¿Cuál es la presión de vapor de una disolución formada por 12 g de etanol y 27 g de 2-propanol?

Resp. 53 mmHg (53 torr)

14.39. Se determinó, por análisis de combustión, que un compuesto orgánico contiene 38.7% de C, 9.7% de H y el resto es de oxígeno. Para determinar su fórmula molecular se agregó una muestra de 1.00 g a 10.00 g de agua. Se determinó el punto de congelación de la disolución y resultó −2.94°C. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

Resp. $C_2H_6O_2$

14.40. *a*) Una disolución de $NaClO_3$ 0.100 molal se congela a −0.3433°C. ¿Cuál esperaría que fuera el punto de ebullición de esta disolución acuosa a 1 atm? *b*) A la concentración 0.001 molal de esta misma sal, las interferencias eléctricas entre los iones ya no existen, porque en promedio los iones se encuentran muy alejados entre sí para que presenten interacciones. Calcule el punto de congelación de la disolución más diluida.

Resp. *a*) 100.095°C; *b*) −0.0037°C

14.41. La masa molar de un compuesto orgánico recién sintetizado se determinó por el método de *destilación isotérmica*. En tal procedimiento se colocan dos disoluciones, cada una en un frasco calibrado, lado a lado en una cámara cerrada. Una de las disoluciones contenía 9.3 mg del nuevo compuesto y la otra 13.2 mg de azobenceno (masa molar 182). Ambas se disolvieron en el mismo disolvente. El experimento se dejó por tres días, durante los cuales el disolvente se destiló de uno a otro frasco, hasta que se alcanzó la misma presión parcial del disolvente en ambos frascos. Después de esto, no hubo más destilación del disolvente. Ninguno de los dos solutos destiló. La disolución que contenía el nuevo compuesto ocupó 1.72 mL y la disolución de azobenceno ocupó 1.02 mL. ¿Cuál es la masa molar del nuevo compuesto? Se puede suponer que la masa de disolvente en la disolución es proporcional al volumen de la disolución.

Resp. 76 g/mol

14.42. Calcule el punto de congelación de una disolución con 3.46 g de un compuesto X en 160 g de benceno, C_6H_6. Cuando se evaporó otra muestra de X se vio que su densidad fue 3.27 g/L a 116°C y 773 torr. El punto de congelación del benceno es 5.45°C y su k_f es 5.12°C · kg/mol.

Resp. 4.37°C

www.FreeLibros.com

14.43. En cierto proceso químico es necesario monitorizar una corriente de benceno, C_6H_6, que puede estar contaminada con tolueno, C_7H_8. ¿Qué tan precisa debe ser la escala de un termómetro para detectar 0.10% de tolueno en el benceno, midiendo el punto de congelación? (Vea el problema 14.42.)

Resp. El punto de congelación baja a 0.056°C. Se necesitarían divisiones cada 0.1°C, cuando menos, y de 0.01°C serían aún mejores. Esos termómetros no son raros.

14.44. Una alternativa para el método del problema 14.43 sería medir la presión de vapor de la corriente de benceno a 25°C. Compare los dos métodos. El benceno y el tolueno forman disoluciones ideales. La presión de vapor aproximada a 25°C es 95 torr para el benceno y 30 torr para el tolueno.

Resp. El abatimiento de la presión de vapor total del líquido, al agregar 0.10% de tolueno, es alrededor de 0.06 torr (0.06 mmHg). ¡Para esa observación se necesitaría un microscopio! Lo peor es que como la presión de vapor del benceno aumenta unos 3 torr/°C, sería extremadamente difícil controlar en forma adecuada la temperatura de la muestra para evitar errores (es mejor el método anterior).

14.45. Un método para obtener agua potable a partir de agua salada es el de la ósmosis inversa, donde a la disolución se aplica una presión en exceso respecto de la presión osmótica, para invertir el flujo del disolvente (H_2O). En principio, ¿qué presión se necesitaría para producir agua pura partiendo de agua de mar a 25°C? Suponga que la densidad del agua de mar es 1.021 g/mL, la cual se puede considerar equivalente a una disolución de NaCl al 3.00% en peso, y que está 100% ionizada. Exprese su resultado en atm, kPa y psi.

Resp. 25.6 atm; 2.59×10^3 kPa; 376 psi

DISOLUCIONES DE GASES EN LÍQUIDOS

14.46. A 20°C y 1.00 atm de presión parcial de hidrógeno, 18 cm^3 de H_2 (medidos en condiciones normales) se disuelven en 1 L de agua. Si se expone agua, a 20°C, en una mezcla gaseosa con una presión total de 1 400 torr (aire seco) con 68.5% de H_2 en volumen, ¿qué volumen de H_2 (medido en condiciones normales) se disolverá en 1 L de agua?

Resp. 23 cm^3

14.47. Un litro de CO_2 gaseoso a 15°C y 1.00 atm se disuelve en un litro de agua, también a 15°C. Calcule la concentración molar del CO_2 en una disolución sobre la cual la presión parcial del CO_2 es 150 torr, también a 15°C.

Resp. 0.0083 M

14.48. *a*) La solubilidad del yodo por unidad de volumen es 200 veces mayor en éter dietílico que en agua, a determinada temperatura. Si 30 mL de una disolución acuosa de yodo, con 2.0 mg de yodo, se agita con 30 mL de éter dietílico y se deja que se separen las fases, ¿qué cantidad de yodo permanece en la fase acuosa? *b*) ¿Qué cantidad de yodo permanecería en el agua si sólo se usaran 3 mL de éter dietílico? *c*) ¿Cuánto yodo quedaría en la fase acuosa si a la extracción en *b*) le siguiera una segunda extracción, otra vez con 3 mL de éter dietílico? *d*) ¿Qué método es más eficiente: un solo lavado grande o pequeños lavados repetidos?

Resp. *a*) 0.010 mg; *b*) 0.095 mg; *c*) 0.0045 mg; *d*) lavados pequeños y repetidos

14.49. La relación de solubilidades de ácido esteárico por unidad de volumen de *n*-heptano y de ácido acético al 97.5% es 4.95. ¿Cuántas extracciones de una disolución de 10 mL de ácido esteárico en ácido acético al 97.5% se deben hacer con porciones sucesivas, cada una de 10 mL de *n*-heptano, para reducir el contenido de ácido esteárico residual en la capa de ácido acético, a menos de 0.5% de su valor original?

Resp. 3 extracciones

LEY DE DISTRIBUCIÓN: EXTRACCIÓN

14.50. La penicilina se puede purificar por extracción. El coeficiente de distribución de la penicilina G entre el éter diisopropílico y un medio acuoso de fosfato es 0.34 (menor solubilidad en éter diisopropílico). La relación correspondiente para la penicilina F es 0.68. Una preparación de penicilina G tiene penicilina F como impureza al 10.0%. *a*) Si una disolución acuosa de fosfato de esta mezcla se extrae con un volumen igual de éter diisopropílico, ¿cuál será el porcentaje de recuperación de la penicilina G inicial en el producto residual en la fase acuosa después de una extracción? ¿Cuál será el porcentaje de la impureza de este producto? *b*) Calcule estas dos cantidades para el producto que queda en la fase acuosa después de una segunda extracción con un volumen igual de éter diisopropílico.

Resp. *a*) 75% de recuperación y 8.1% de impureza; *b*) 56% de recuperación y 6.6% de impureza

www.FreeLibros.com

QUÍMICA ORGÁNICA Y BIOQUÍMICA

15

INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los compuestos de carbono se llaman *orgánicos*, mientras que otros se llaman compuestos *inorgánicos*. La razón del nombre es histórica y se debe a la idea errónea de que la materia viva, la materia orgánica, era químicamente distinta a la materia no viviente, la materia inorgánica. En la actualidad se sabe que los compuestos orgánicos, que son la gran mayoría de los compuestos, se pueden sintetizar no sólo mediante los procesos naturales de los organismos vivos, sino también en el laboratorio, sin que provengan de seres vivos.

Los principios de la química que contiene este libro se aplican por igual a la química inorgánica (química general), la química orgánica y la bioquímica. El presente capítulo se incluyó por la necesidad que tienen algunos alumnos, interesados en el campo biológico, de estudiar tales temas, así como por la mayor frecuencia de ejemplos de química orgánica que presentan los textos de química inorgánica (los de química general). También, muchos académicos consideran que los procesos orgánicos son diferentes, y en realidad no lo son. En forma breve se presentará una selección de las reacciones químicas más importantes, la nomenclatura especial (nomenclatura e identificación) de la isomería, atendiendo los detalles de ésta, y algunos ejemplos bioquímicos.

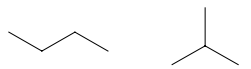
NOMENCLATURA

Los átomos de carbono son capaces de formar enlaces fuertes entre sí, lo cual conduce a muchos compuestos orgánicos, que pueden tener una gran cantidad de átomos por molécula, con una diversidad de formas en que se unen los átomos. El sistema de nomenclatura para los compuestos orgánicos debe indicar la cantidad de átomos de carbono y el patrón de los enlaces de los átomos. Los *hidrocarburos* son los compuestos que están formados sólo por hidrógeno y carbono. Si no hay enlaces múltiples se llaman *alcanos*, y si no contienen estructuras cíclicas, su fórmula empírica es C_nH_{2n+2} para satisfacer las reglas de los enlaces que se estudiaron en el capítulo 9. En general, el nombre de un compuesto orgánico indica la cantidad de átomos de carbono. La raíz del nombre indica la cantidad de carbonos: *met-* significa uno, *et* dos, *prop* tres, *but* cuatro, *pent* cinco, *hex* seis, etc. La cantidad de átomos de otros elementos también se menciona. Por ejemplo, en los compuestos cíclicos, cada anillo de átomos de carbono reduce en 2 la cantidad de hidrógenos; también cada enlace doble (*alquenos* u *olefinas*) reduce en 2 los hidrógenos, y cada enlace triple (*alquino*) reduce en 4 los hidrógenos.

En la nomenclatura antigua, menos sistemática, en la raíz del nombre se contaban todos los carbonos. Por ejemplo, "butano" indicaba C_4H_{10}, con el sufijo (terminación) *ano* que indica que es un alcano. Sin embargo, hay más de una estructura con la fórmula C_4H_{10}, y en este caso el conteo de átomos es verdaderamente sencillo. Podría haber

www.FreeLibros.com

una cadena lineal de carbonos o bien una cadena de tres carbonos con una ramificación en el carbono central, como se muestra a continuación:

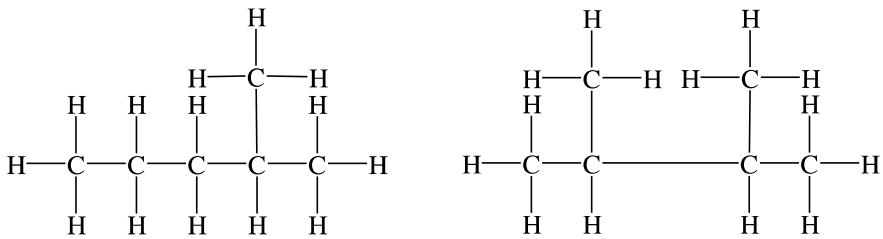


Butano *iso*-Butano

En este estilo de dibujar los compuestos se supone que hay átomos de carbono en cada extremo de línea y en cada intersección de líneas. Aquí no se incluyen los hidrógenos y se supone que hay hidrógenos suficientes para completar los cuatro enlaces de cada carbono. Observe que se agregó *iso* a "butano" para indicar que la estructura es ramificada. Este sistema de nomenclatura no funciona si hay más de cuatro carbonos, porque hay muchos isómeros posibles para asignarles un nombre adecuado.

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés: *International Union of Pure and Applied Chemistry*) adoptó un sistema que es claro. Para alcanos acíclicos, la raíz señala la cantidad de carbonos en la cadena más larga. Cada ramificación se describe con un prefijo que indica la cantidad de carbonos en la ramificación y un número que indica el punto de conexión con la cadena más larga. (La numeración comienza en el extremo de la cadena que produce los números más pequeños.) Los nombres IUPAC para las estructuras anteriores son "butano" y "2-metilpropano".

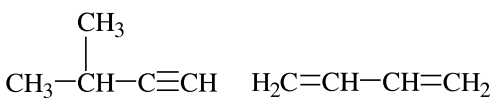
EJEMPLO 1 Antes de que se establecieran las reglas de la IUPAC, los dos compuestos siguientes se hubieran llamado "hexano". Observe los nombres IUPAC de estas estructuras.



2-Metilpentano 2,3-Dimetilbutano

El sistema de nomenclatura se amplía lo suficiente para abarcar los alquenos, cambiando el sufijo *-ano* por *-eno*, y a los alquinos con el sufijo *-ino*. Un número antes del sufijo indica la ubicación del enlace múltiple. El carbono terminal es el que se localiza más cerca del enlace múltiple y tiene prioridad sobre la ramificación en el esqueleto de carbonos para asignar números.

EJEMPLO 2 Indique los nombres IUPAC de los siguientes hidrocarburos. (Observe que se presenta otro estilo de dibujo: un tipo de escritura abreviada para indicar los lugares de los hidrógenos.)



3-Metil-1-butino Buta-1,3-dieno

El prefijo ciclo- aparece antes de la raíz del nombre, en los compuestos con algún anillo, excepto los que tienen el anillo de benceno (problema 9.9). Los compuestos bencénicos forman una clase especial de compuestos llamados compuestos *aromáticos*. Lo contrario de *aromático* es *alifático*. El sistema consta de más modificaciones, como por ejemplo, cuando intervienen elementos diferentes al carbono y al hidrógeno, que se analizarán al describir los *grupos funcionales*.

www.FreeLibros.com

ISOMERÍA

De acuerdo con los principios y definiciones del capítulo 9, los isómeros son compuestos con la misma cantidad de átomos de cada clase por molécula, pero son sustancias distintas por diferencias en la estructura molecular. Hay tres clases de isómeros: *estructurales*, *geométricos* y *ópticos*.

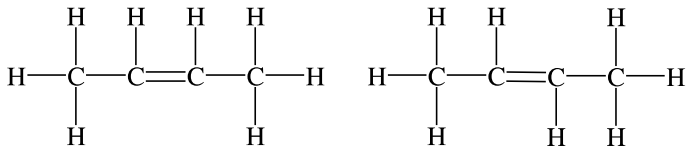
La isomería *estructural* se presenta cuando las moléculas difieren en la posición de enlace de los átomos en el esqueleto de la molécula. Los compuestos del ejemplo 1 son isómeros estructurales. Los nombres IUPAC indican con claridad la diferencia entre compuestos que tienen la misma fórmula molecular, pero distintas estructuras.

La isomería *geométrica* se presenta cuando difiere la forma tridimensional de las moléculas. Eso sucede cuando una parte importante de la molécula es rígida, por la presencia de un enlace doble o un anillo. En los casos simples, los isómeros geométricos se pueden distinguir con nombres que contengan los prefijos *cis-* o *trans-*, siempre y cuando los dos grupos se encuentren en el mismo lado (cercanos) o en lados opuestos (alejados).

La isomería *óptica* se observa cuando dos moléculas son imágenes especulares no superponibles. (Imagine un par de guantes. Sólo se pueden apilar palma con palma, y no uno sobre otro.) A ese tipo de moléculas se les llama *asimétricas* o *quirales*. (*Nota:* Los carbonos quirales tienen 4 sustituyentes diferentes.) Se pueden distinguir dos isómeros ópticos por sus nombres, con los prefijos *dextro-* o *levo-*, según la dirección en la que una disolución del compuesto haga girar un haz de luz polarizada: a la derecha o a la izquierda. Se suelen utilizar las abreviaturas (*D*)- y (*L*)- en lugar de dextro- y levo-. En un nuevo sistema de nomenclatura, se usa *R*- (de *rectus*, derecha) y *S*- (de *sinister*, izquierda).

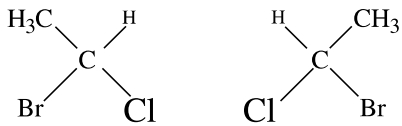
EJEMPLO 3 Dibuje los isómeros geométricos del 2-buteno. *b*) Dibuje los isómeros ópticos de 1-bromo-1-cloroetano.

a) Debido al enlace doble, todos los átomos de hidrógeno, excepto los seis de los extremos, se encuentran en un plano que se definirá como el plano del papel.



cis *trans*

b) Si ambos carbonos y el bromo se colocan en el plano del papel, los átomos de cloro e hidrógeno se encuentran en lados opuestos del plano y sus enlaces con el carbono forman ángulos aproximados de 109° con los otros enlaces del mismo carbono. En relación con el plano del papel se muestra el cloro hacia el lector y el hidrógeno alejándose.



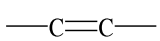
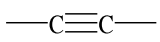
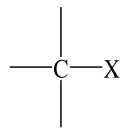
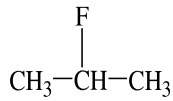
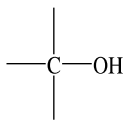
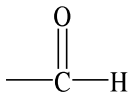
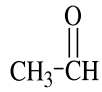
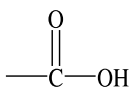
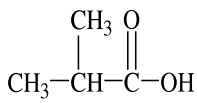
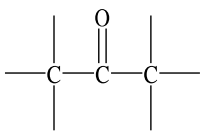
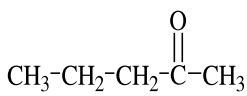
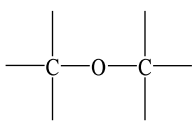
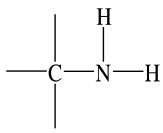
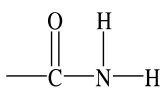
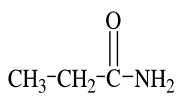
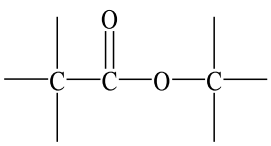
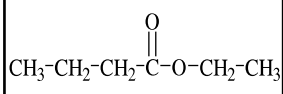
GRUPOS FUNCIONALES

Los alcanos son inertes y sus propiedades químicas no son muy interesantes. Pero si se forma un enlace múltiple al perder hidrógenos, o si otro átomo sustituye a un átomo de hidrógeno, resultan propiedades y reacciones características. Estas propiedades no dependen de la cantidad o del arreglo de los átomos de carbono en el resto de la molécula. A un grupo de átomos que determina esas propiedades del compuesto se le llama *grupo funcional*. Aprender las propiedades y las reacciones de los grupos funcionales simplifica el estudio de la química orgánica. La tabla 15-1 muestra una lista de algunos de los grupos funcionales comunes. En el caso de los ácidos se agrega la palabra *ácido* al principio, y el sufijo *-oico* al final. La palabra *éter* se separa del resto del nombre, y los ésteres tienen un nombre en dos partes, que indica las estructuras de las dos partes de la molécula unidas por el grupo éster.

Los aldehídos, los ácidos y los ésteres tienen raíces para uno y dos carbonos, que suelen ser *form-* y *acet-*, y no *met-* ni *et-*, como se dijo antes; esos prefijos se utilizaron durante mucho tiempo y son los antepasados de los sistemas de nomenclatura (formaldehído y ácido acético, y no metanal ni ácido etanoico). Las diferencias respecto a la nomenclatura IUPAC se presentan con frecuencia para las sustancias muy comunes y, por fortuna, rara vez pueden malentenderse (alcohol etílico en vez de etanol).

www.FreeLibros.com

Tabla 15-1

Estructura	Nombre del grupo	Ejemplo	Nombre del ejemplo
	Alqueno, enlace doble	$CH_3-CH=CH-CH_3$	2-Buteno
	Alquino, enlace triple	$CH_3-C\equiv CH$	1-Propino
 (X = F, Cl, Br, I)	Halogenuro		2-Fluoropropano
	Alcohol (hidroxilo)	CH_3-OH	Metanol (Alcohol metílico)
	Aldehído		Etanal (Acetaldehído)
	Ácido carboxílico		Ácido 2-metilpropanoico
	Cetona		2-Pentanona
	Éter	CH_3-O-CH_2-CH_3	Éter metil etílico
	Amina	H_2N—CH_2-CH_3	Etilamina
	Amida		Propanamida
	Éster		Butanoato de etilo

www.FreeLibros.com

PROPIEDADES Y REACCIONES

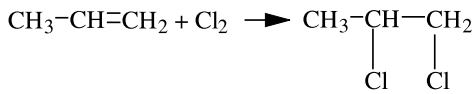
Alcanos

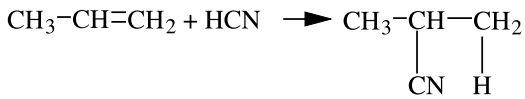
Los alcanos son incoloros, insolubles en agua, tienen bajos puntos de ebullición y se suelen usar como combustibles (butano, propano, octano, etc.). Las reacciones de *combustión* (en general, reacción con oxígeno; alcano + O_2) generan CO_2 y H_2O, y pueden producir algo de CO (C^{2+}), si no hay suficiente oxígeno para producir el estado de oxidación C^{4+}. La reacción de alcanos con halógenos (F, Cl, Br e I) se puede controlar y se produce la *sustitución* de un hidrógeno por un halógeno, sin romper el esqueleto de carbonos.

$$CH_3CH_2CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2Cl + HCl$$

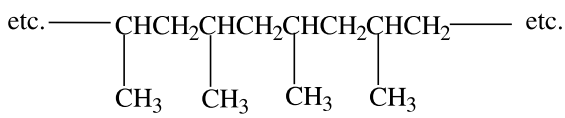
Alquenos

Los alquenos se parecen a los alcanos en su estructura, y también participan en la combustión. Sin embargo es mucho más probable que participen en reacciones de *adición* con los halógenos, y no de *sustitución*. Las reacciones de adición se efectúan con una gran variedad de reactivos.





Una reacción muy importante, en especial en la industria de los plásticos, es la *polimerización por adición*, en la que moléculas de alqueno se adicionan a sí mismas y forman cadenas largas. Por ejemplo, la polimerización de $CH_3CH{=}CH_2$ da como resultado la producción de:



Halogenuros

Los halógenos son F, Cl, Br e I. Los compuestos halogenados son insolubles en agua y tienen puntos de ebullición más altos que los de los hidrocarburos correspondientes. Se emplean como disolventes, líquidos de limpieza, insecticidas, refrigerantes y, estando polimerizados, como plásticos. También son materias primas importantes para la síntesis de otros compuestos, porque el halógeno se puede *sustituir* con OH (usando NaOH) y otros grupos.

Alcoholes

Muchos alcoholes tienen un olor definido, porque los alcoholes pequeños (de masa molecular baja) se evaporan a la temperatura ambiente. La solubilidad en agua y el alto punto de ebullición, en comparación con el tamaño relativamente pequeño de sus moléculas, se deben a la extensa formación de puentes de hidrógeno. Hay dos reacciones de *condensación* muy importantes: *a*) con otra molécula de alcohol para formar un éter, y *b*) con un ácido para formar un *éster* (la *esterificación* produce una sal orgánica). Una reacción de *condensación*, en general, es aquella en que se unen dos moléculas con eliminación de agua u otra molécula pequeña. La esterificación se puede invertir mediante la *hidrólisis*, la reacción con agua en la que se vuelven a formar el ácido y el alcohol originales. Si un éster es una grasa natural, el proceso de su hidrólisis es por *saponificación*, porque la sal de sodio es un *jabón* (*saponis*, en latín). La reacción específica que se efectúe, incluyendo condensación e hidrólisis, depende mucho de las condiciones de reacción, como temperatura, pH y presencia de un catalizador.

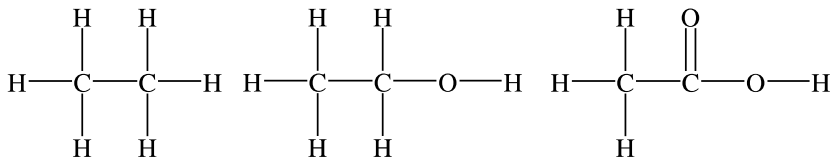
www.FreeLibros.com

Hay grupos de átomos que actúan en conjunto y se llaman *grupos funcionales.* Por ejemplo, el alcohol *metílico* (metanol) contiene al grupo *metilo*, —CH_3, derivado del metano, CH_4. De igual modo, otros grupos funcionales pueden derivarse de otros alcanos cuando pierden un átomo de hidrógeno; son los grupos *alquilo*. Un grupo alquilo puede aceptar varios átomos que sustituyan hidrógenos, como cloro, bromo y yodo. Hay otros grupos que pueden sustituir el hidrógeno, como el grupo alcohol (—OH), el grupo carboxilo (—COOH), entre otros. Cada uno de esos átomos o grupos que sustituyen hidrógenos contribuye a determinar la naturaleza del compuesto.

Aldehídos y cetonas

Los aldehídos y las cetonas tienen puntos de ebullición mucho menores, y son menos solubles en agua que los alcoholes correspondientes. En todos los casos, sean alcoholes, aldehídos, cetonas o ácidos, la solubilidad en agua decrece en forma gradual a medida que aumenta la cantidad de carbonos dentro de cada clase de compuestos.

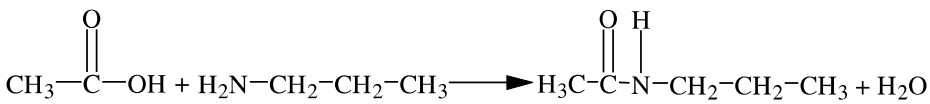
Se puede considerar que un alcohol es el producto del primer paso en la oxidación de un hidrocarburo, porque se inserta un átomo de oxígeno entre un carbono y un hidrógeno. La adición (o inserción) de oxígeno es una de las definiciones de la oxidación. Si se inserta otro átomo de oxígeno en el mismo carbono y se elimina agua, el resultado es un aldehído (si el carbono se halla en el extremo de la cadena) o una cetona (si el carbono se encuentra en el interior de la cadena). Al insertar un oxígeno más en el carbono de un aldehído se obtiene un ácido, que es un ácido *carboxílico*, y el carbono afectado se llama con frecuencia *carbono carboxílico* (—COOH).



Etano | Alcohol etílico | Ácido etanoico (ácido acético)

Ácidos

Los ácidos carboxílicos de cadena corta son bastante solubles en agua y tienden a ionizarse ligeramente (por lo general, un pequeño porcentaje, dependiendo de la concentración). Esos ácidos participan en las reacciones típicas de ácido-base. Además de la reacción de condensación con los alcoholes, los ácidos se condensan con amoniaco o con aminas para formar sales de amonio.



Ácido acético | Propilamina | *N*-Propilacetamida | Agua

Las sales de los ácidos carboxílicos con bases inorgánicas (KOH, NaOH, etc.) están totalmente ionizadas en el estado sólido y en disolución acuosa. Las sales de los ácidos grasos (obtenidos de la hidrólisis de las grasas) con una base inorgánica se llaman *jabones*.

Aminas y amidas

Se puede considerar que las aminas son derivados del amoniaco, NH_3, en el que uno o más de sus hidrógenos se sustituye por un grupo orgánico, como un grupo alquilo. El ejemplo de la tabla 15-1 es el de una amina *primaria* (se sustituye un H); la sustitución de dos átomos de H forma una amina *secundaria*, y si se sustituyen los tres se forma una amina *terciaria.* Las aminas son algo solubles en agua y, como el amoniaco, toman un protón y hacen básica la disolución. Se disuelven con facilidad en ácidos fuertes y forman sales parecidas a las sales de amonio.

La condensación de un ácido carboxílico con amoniaco o con una amina forma una sal. La amina de la tabla 15-1 es el resultado de la condensación de ácido propanoico con amoniaco. El ejemplo de la sección anterior implicó la condensación de ácido acético con una amina primaria. Una clase muy importante de moléculas, en bioquímica, son los aminoácidos, que se unen y forman moléculas de proteína por la condensación del grupo amino de una molécula, con el grupo ácido de otra. El enlace amida, en este caso, tiene el nombre especial de *enlace peptídico*.

www.FreeLibros.com

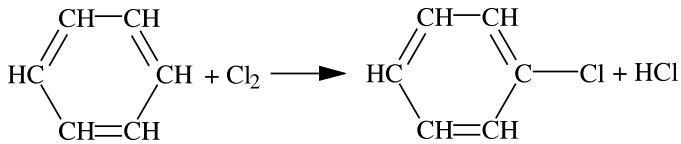
Éteres y ésteres

Cuando se calienta un alcohol con ácido sulfúrico concentrado, bajo condiciones adecuadas, se elimina agua por la condensación de dos moléculas del alcohol y se combinan los grupos, que pueden ser grupos alquilo. Los grupos se unen por medio de un átomo de oxígeno, formando un *éter.* El producto que se obtiene del etanol es el éter dietílico, el conocido "éter" que desde el siglo XIX se usa como anestésico general. Los éteres mixtos, como el éter metil etílico, se pueden preparar por una reacción de condensación de dos alcoholes diferentes. Los éteres son muy poco solubles en agua, pero son buenos disolventes para muchas otras sustancias orgánicas.

Como se indicó en los alcoholes, los ésteres son los productos de condensación de alcoholes y ácidos. En general, son buenos disolventes y son insolubles en agua. Muchos se encuentran en la naturaleza como componentes de aceites esenciales y tienen olor dulce; el acetato de amilo es el componente del aceite esencial de banana ("amilo" es un nombre tradicional que indica un grupo con cinco carbonos). Las grasas y los aceites naturales son ésteres de ácidos grasos con glicerol, un *triol* (con tres grupos —OH).

Compuestos aromáticos

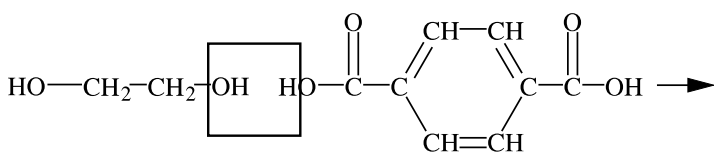
El benceno y los compuestos que contienen el anillo bencénico son los compuestos *aromáticos*. Estos compuestos tienen propiedades químicas algo diferentes a las de sus contrapartes alifáticas. Por ejemplo, el grupo hidroxilo (grupo alcohol) unido a un anillo bencénico es un ácido débil (si bien mucho más débil que los ácidos carboxílicos). Los tres enlaces dobles alternados en el anillo bencénico en realidad no *saturan* con facilidad (en realidad no son enlaces múltiples fijos; los enlaces múltiples se rompen y se forman nuevamente). Si el benceno se trata con cloro (en la oscuridad), habrá sustitución y no adición.



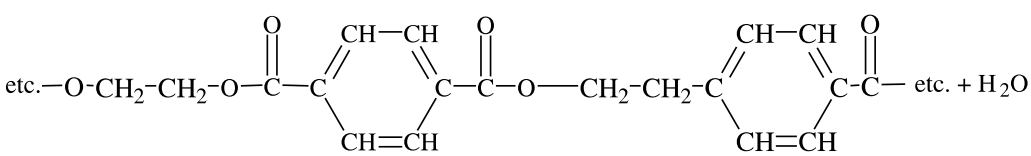
Los grupos funcionales en las cadenas laterales alifáticas, unidas a los anillos aromáticos, se comportan como lo hacen en los compuestos alifáticos.

Moléculas multifuncionales

Muchas moléculas contienen más de un grupo funcional (pueden ser iguales o diferentes). En tales casos, las reacciones de condensación donde intervienen dos o más grupos por molécula pueden conducir a la formación de polímeros, como se dijo antes en la formación de proteínas a partir de aminoácidos (grupos —NH_2 y —COOH). Desde el punto de vista de la terminología, la o las unidades que se unen entre sí para producir un polímero son *monómeros* con varias unidades posibles (*dímero, trímero*, etc.). Un ejemplo de un polímero sintético es el de la síntesis de fibras de poliéster, como el poliéster Dacron® del que depende la industria textil.



1,2-Etanodiol Ácido tereftálico



Poliéster Dacron®

Se combinan miles de moléculas de cada reactivo, eliminando una molécula de agua en cada condensación, y se forman los enlaces éster. Observe que si se continuara la reacción, teóricamente se formaría una molécula de longitud infinita.

www.FreeLibros.com

BIOQUÍMICA

A continuación se mencionan algunos de los factores especiales de la *bioquímica*, la química de los seres vivos.

1. Como se acaba de mencionar, las moléculas pueden ser muy grandes, pero a diferencia de un polímero sintético, en general un biopolímero tiene una cantidad y una secuencia definidas de unidades de monómero. También con frecuencia hay una forma tridimensional fija.
2. Las clases de moléculas se basan principalmente en la estructura, aunque también en sus funciones en la célula viva.
3. Las reacciones se efectúan a temperaturas modestas y se suelen necesitar catalizadores extremadamente sensibles (enzimas). La energía para impulsar una reacción puede provenir de la energía desprendida por otra reacción, produciéndose secuencias de reacciones.
4. Tanto en los reinos animal como vegetal hay poca o ninguna diferencia en las estructuras de las moléculas que desempeñan determinada función biológica.

Así como hay clases de moléculas orgánicas, también hay clases de moléculas bioquímicas.

Las *proteínas* son los polímeros que se forman a partir de aminoácidos que se unen por enlaces peptídicos (enlaces entre el grupo amino y ácido carboxílico). Estos compuestos forman la mayor parte del tejido vivo. Las enzimas, catalizadores muy selectivos y poderosos, también son proteínas. Las enzimas pueden contener un grupo con un átomo metálico, al igual que moléculas de otras clases de compuestos (hemoglobina, clorofila, etc.). Algunas proteínas tienen funciones especiales, como la hemoglobina, que es portadora de oxígeno.

Los *carbohidratos*, que son azúcares, consisten en moléculas relativamente pequeñas, por lo general contienen entre cuatro y seis átomos de carbono en su esqueleto. Los azúcares tienen grupos funcionales hidroxilo y aldehído o cetona. Esas moléculas pueden comportarse como combustibles o como bloques estrucutrales (monómeros) para materiales poliméricos. Las plantas contienen polímeros de azúcares, llamados almidón y celulosa, formados por enlaces éter. Estos polímeros almacenan energía (almidones) o proporcionan una estructura rígida (celulosa).

Las *grasas* son ésteres de glicerol y ácidos grasos. En las plantas, muchas de las grasas son no saturadas (contienen enlaces dobles en el esqueleto de carbonos) y son líquidas (*aceites*). Las grasas también se comportan como combustibles, pero como almacenamiento de energía a largo plazo, y no a corto plazo y suministro rápido como los azúcares y almidones. Las grasas son parte de una clase de compuestos llamados *lípidos*, que son insolubles en agua y solubles en éter dietílico. Entre otros lípidos están el colesterol y algunos compuestos importantes en la constitución de las membranas celulares.

Los *ácidos nucleicos* son polímeros grandes, unidos por enlaces éster entre unidades de fosfato y unidades monoméricas de azúcares (desoxirribosa en el ADN y ribosa en el ARN). Estos azúcares tienen cadenas laterales nitrogenadas llamadas *purinas* o *pirimidinas*, y ambas se denominan *bases nitrogenadas*. Entonces, los monómeros contienen un fosfato, un azúcar y una base nitrogenada. El azúcar de un monómero se une con un fosfato que a su vez está unido al azúcar de otro monómero. Este sistema mantiene las bases nitrogenadas en una secuencia definida a lo largo de la molécula que forma el código genético (ADN) de un organismo individual y controla la secuenciación de los aminoácidos durante la síntesis de las proteínas (ADN y ARN), así como otras funciones.

PROBLEMAS RESUELTOS

NOMENCLATURA

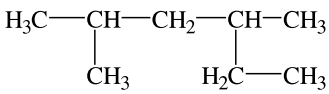
15.1. Indique el nombre de los compuestos siguientes, de acuerdo con las reglas de la IUPAC.

a) La dificultad radica en la forma en que se dibuja la estructura. Seleccione la cadena *más larga*, que es de seis átomos de carbono, e inicie la numeración en el lado izquierdo para que los números más pequeños indiquen los enlaces a los sustituyentes: 2,4-dimetilhexano.

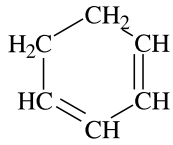
b) Se numeran los carbonos del anillo para minimizar la suma de los números: ciclohexa-1,3-dieno.

c) El cloro se nombra como prefijo, pero el oxígeno carbonílico como sufijo: 1-cloro-3-pentanona.

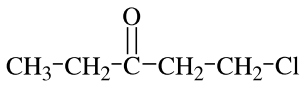
www.FreeLibros.com



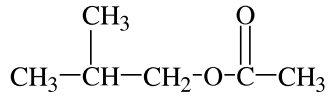
a)



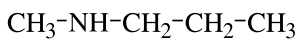
b)



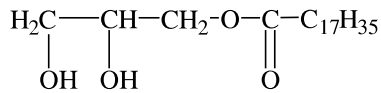
c)



d)



e)



f)

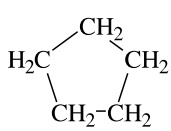
d) El compuesto es un éster. Al contrario del ejemplo en la tabla 15-1, el residuo de alcohol está a la izquierda. En cada caso, la parte de alcohol siempre se nombra al final: etanoato (o acetato) de 2-metilpropilo.

e) El compuesto es una amina secundaria: metilpropilamina.

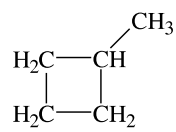
f) El ácido carboxílico de 18 carbonos que reaccionó para formar este compuesto es el ácido esteárico y el compuesto es estearato de 2,3-dihidroxipropilo. El residuo de alcohol es glicerol. Como sólo está esterificado un hidroxilo, a este tipo de éster se le llama monoglicérido, y el nombre del compuesto puede ser estearato de monoglicerilo. Es valioso como emulsificante en procesamiento de alimentos.

ISOMERÍA

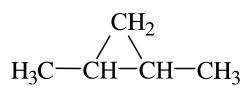
15.2. Identifique todos los isómeros que tengan la fórmula C_5H_{10}. Indique los nombres IUPAC.



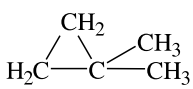
a) Ciclopentano



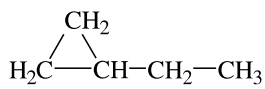
b) Metilciclobutano



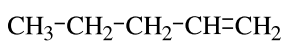
c) 1,2-Dimetilciclopropano



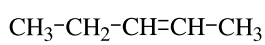
d) 1,1-Dimetilciclopropano



e) Etilciclopropano

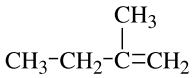


f) 1-Penteno

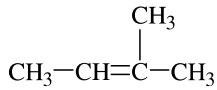


g) 2-Penteno

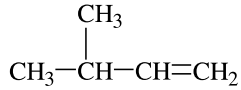
www.FreeLibros.com



h) 2-Metil-1-buteno

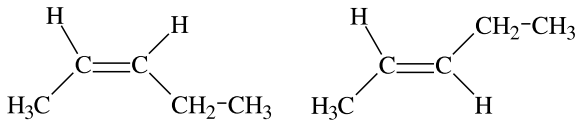


i) 2-Metil-2-buteno



j) 3-Metil-1-buteno

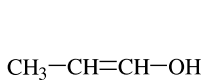
Hay la posibilidad de isomería *cis-trans*. El único caso entre los alquenos es el de (*g*):



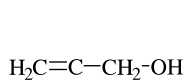
La estructura *c*) también tiene isomería *cis-trans*. Los tres carbonos del anillo definen un plano, el plano del papel. Los dos hidrógenos de los grupos CH pueden estar en la misma cara de este plano o uno se halla arriba y el otro abajo.

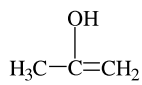
La estructura *c*) también es la única que tiene átomos de carbono quirales (los carbonos de los dos grupos CH). Sin embargo, el isómero *cis* posee un plano de simetría y no puede tener isómero óptico. Sólo el isómero *trans* tiene isómero óptico.

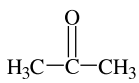
15.3. Dibuje todos los isómeros estructurales que tengan la fórmula C_3H_6O. Indique los que tengan isómeros geométricos u ópticos. (No todas las estructuras que satisfacen las reglas de Lewis corresponden a sustancias químicas estables.)

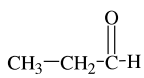


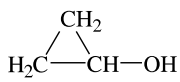
formas *cis-trans*

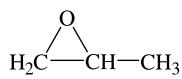


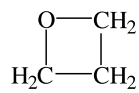












El carbono CH es quiral

GRUPOS FUNCIONALES Y REACCIONES

15.4. Dibuje la estructura del compuesto orgánico que se forma en cada una de las reacciones siguientes.

a) 1-Propanol en medio deshidratante.

b) 1-Propanol en medio oxidante moderado.

c) 2-Propanol en medio oxidante moderado.

d) 1-Propanol más ácido butanoico en medio deshidratante.

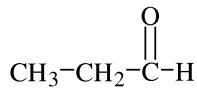
e) 1-Propanol más sodio metálico.

a) Una condensación que causa eliminación de agua y formación del éter.

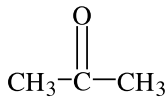
$$CH_3CH_2CH_2 - O - CH_2CH_2CH_3$$

b) Una etapa de oxidación de un grupo hidroxilo produce un carbono carbonílico (—C=O). Cuando el alcohol está en el extremo de la cadena (alcohol primario), el producto es un aldehído.

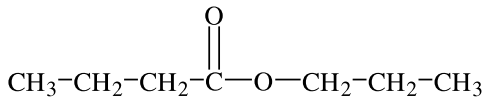
www.FreeLibros.com



c) Cuando el alcohol no está en el extremo (en este caso, alcohol secundario), el producto es una cetona.



d) Una condensación, que da como resultado la eliminación de agua y la formación de un éster.



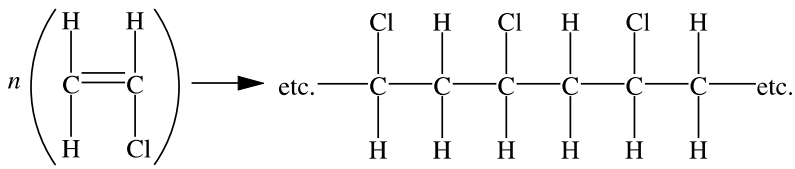
e) Si se analiza el alcohol como un derivado del agua es de esperar que el sodio desplace al hidrógeno del grupo hidroxilo. Un producto es H_2 y el otro es la sal de sodio del alcohol.

15.5. Utilice fórmulas estructurales y describa las siguientes reacciones.

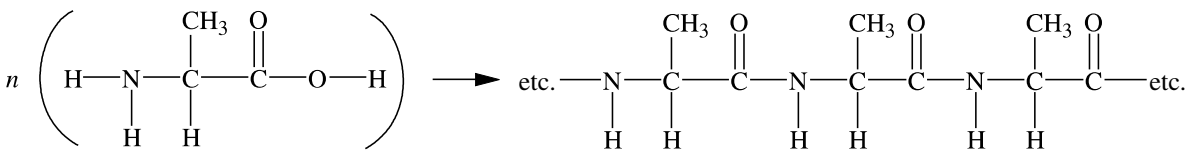
a) El cloruro de vinilo (nombre alterno: cloroeteno) se trata con un catalizador de polimerización.

b) El aminoácido alanina (ácido 2-aminopropanoico) se trata con la polimerasa adecuada y se suministra la energía para que se polimerice.

a) El producto es un polímero saturado, porque los enlaces dobles se rompen para unir los monómeros y formar cloruro de polivinilo (PVC, o policloruro de vinilo; plástico con que se fabrican tubos y otros artículos).



b) Se elimina agua, entre el H del grupo amino de una molécula y el OH del ácido de otra, y se forma polialanina.

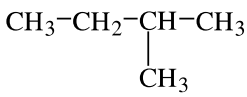


PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

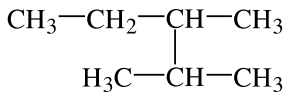
NOMENCLATURA

15.6. Indique el nombre IUPAC de cada uno de los compuestos siguientes.

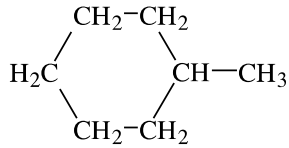
www.FreeLibros.com



a)

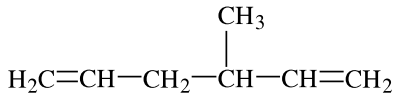


b)

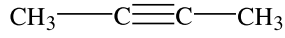


c)

d)



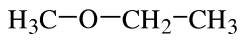
e)



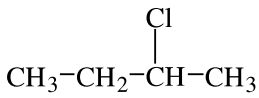
f)

Resp. *a*) 2-Metilbutano; *b*) 2,3-Dimetilpentano; *c*) Metilciclohexano; *d*) 2-Penteno; *e*) 3-Metil-1,5-hexadieno; *f*) 2-Butino

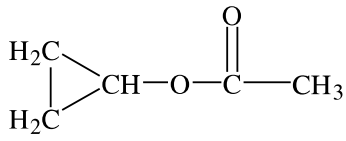
15.7. Indique el nombre de los compuestos siguientes, con el sistema IUPAC.



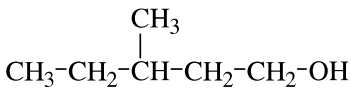
a)



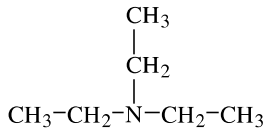
b)



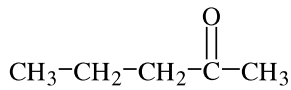
c)



d)



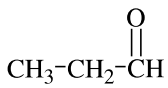
e)



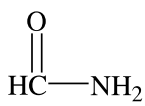
f)

Resp. *a*) Éter metíl etílico; *b*) 2-Clorobutano; *c*) Acetato (o etanoato) de ciclopropilo; *d*) 3-Metil-1-pentanol; *e*) Trietilamina; *f*) 2-Pentanona

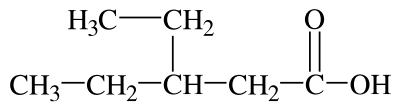
15.8. Indique el nombre IUPAC de los compuestos siguientes:



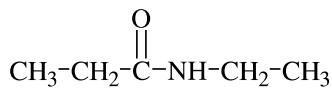
a)



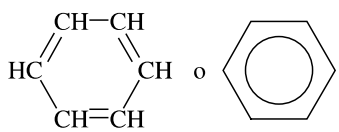
b)



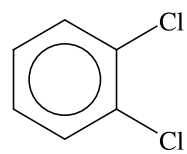
c)



d)



e)



f)

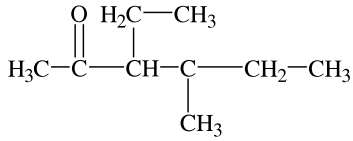
Resp. *a*) Propanal; *b*) Formamida (metanamida); *c*) Ácido 3-etilpentanoico; *d*) *N*-Etilpropanamida; *e*) Benceno; *f*) 1,2-Diclorobenceno

www.FreeLibros.com

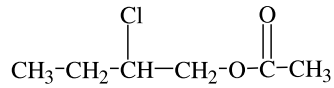
15.9. Dibuje las estructuras de los compuestos siguientes: *a*) 3-etil-4-metil-2-hexanona; *b*) acetato de 2-clorobutilo; *c*) etilbenceno; *d*) 3-etilciclohexeno; *e*) 2-metil-3-pentanol; *f*) éter metil 2-metilpropílico.

Resp.

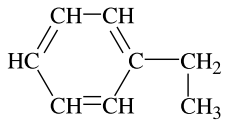
a)



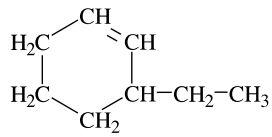
b)



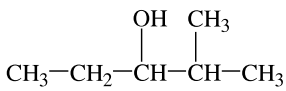
c)



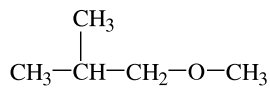
d)



e)



f)



15.10. Explique por qué cada uno de los nombres siguientes es incorrecto: *a*) 3-metil-2-propanol; *b*) 3,3-dimetil-2-penteno; *c*) 1,4-diclorociclobutano; *d*) 2-propanal; *e*) 2-metil-1-butino; *f*) pentanoicácido.

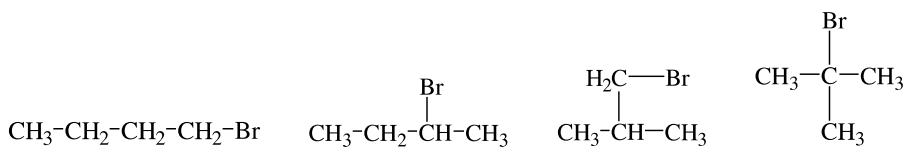
Resp. *a*) La cadena más larga es de cuatro carbonos. El nombre correcto es 2-butanol. *b*) Es imposible este compuesto, porque el tercer carbono necesitaría tener cinco enlaces. *c*) Las posiciones 1 y 4 equivalen a las 1 y 2. El nombre correcto es 1,2-diclorociclobutano. *d*) No es posible tal compuesto, porque el carbono aldehídico debe estar en el extremo de la cadena. *e*) Este compuesto no existe porque necesitaría tener cinco enlaces en el segundo carbono. *f*) "Ácido" debe ser una palabra aparte y ubicarse al principio. El nombre correcto es ácido pentanoico.

ISOMERÍA

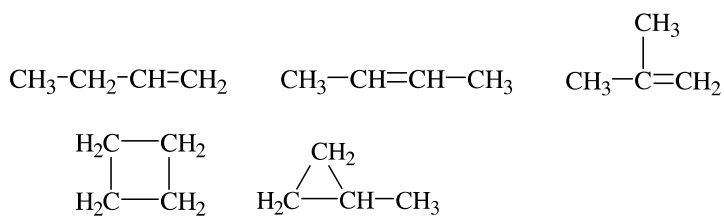
15.11. Dibuje las estructuras de todos los isómeros estructurales que tengan las fórmulas: *a*) C_4H_9Br; *b*) C_4H_8; *c*) $C_2H_4O_2$ (omitiendo los peróxidos, —O—O—); *d*) C_6H_{14}; *e*) $C_4H_8Cl_2$.

Resp.

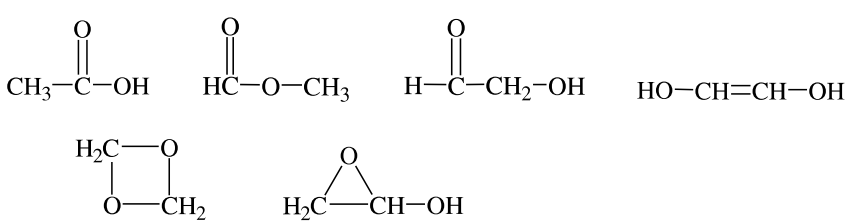
a)



b)



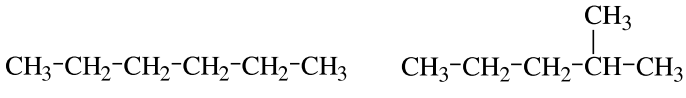
c)

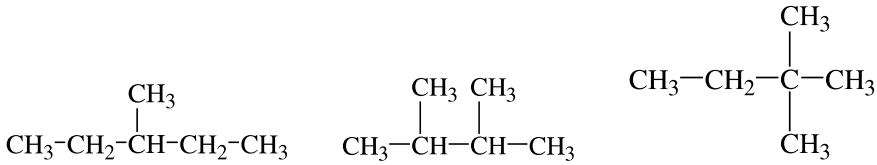


www.FreeLibros.com

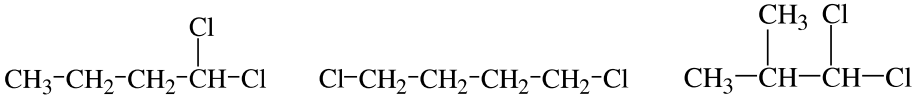
Nota: No todos los compuestos anteriores pueden ser estables. No existe una estructura con dos grupos hidroxilo en el mismo carbono.

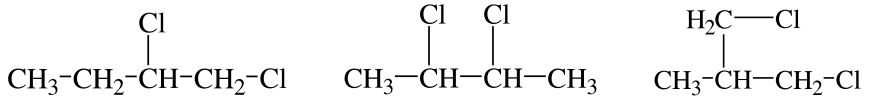
d)

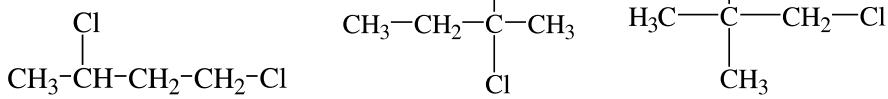




e)

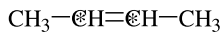




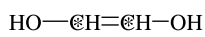


15.12. Examine todas las respuestas del problema 15.11 y seleccione las que tengan isomería geométrica, indicando los dos átomos de carbono implicados en ella.

Resp.

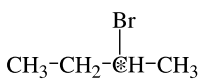


a)

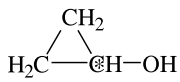


b)

15.13. Examine todas las respuestas del problema 15.11 e indique cuáles tienen isomería óptica, señalando el (los) carbono(s) quiral(es) en cada caso.

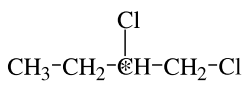


a)

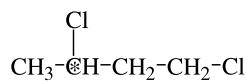


c)

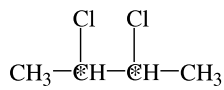
Resp.



e)



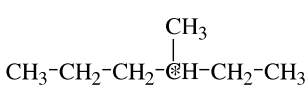
e)



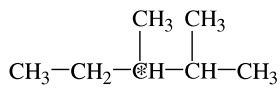
e)

15.14. Dibuje la estructura del alcano acíclico más pequeño que tenga un carbono quiral y marque ese carbono. Indique el nombre del compuesto.

Resp.



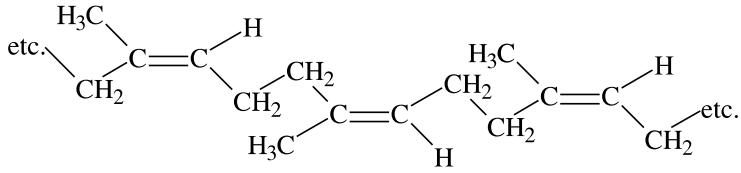
3-Metilhexano también



2,3-Dimetilpentano

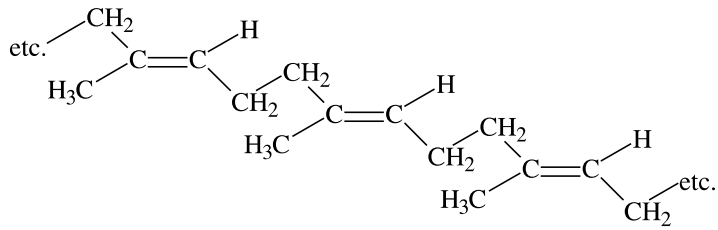
www.FreeLibros.com

15.15. El hule natural es un polímero del isopreno y tiene la estructura siguiente:



Hay otro producto, llamado gutapercha, que es un isómero geométrico del hule, pero no tiene uso como elastómero. Dibuje su estructura e identifique cuál es *cis* y cuál es *trans*.

Resp. El hule natural es *cis* y la gutapercha es *trans*.

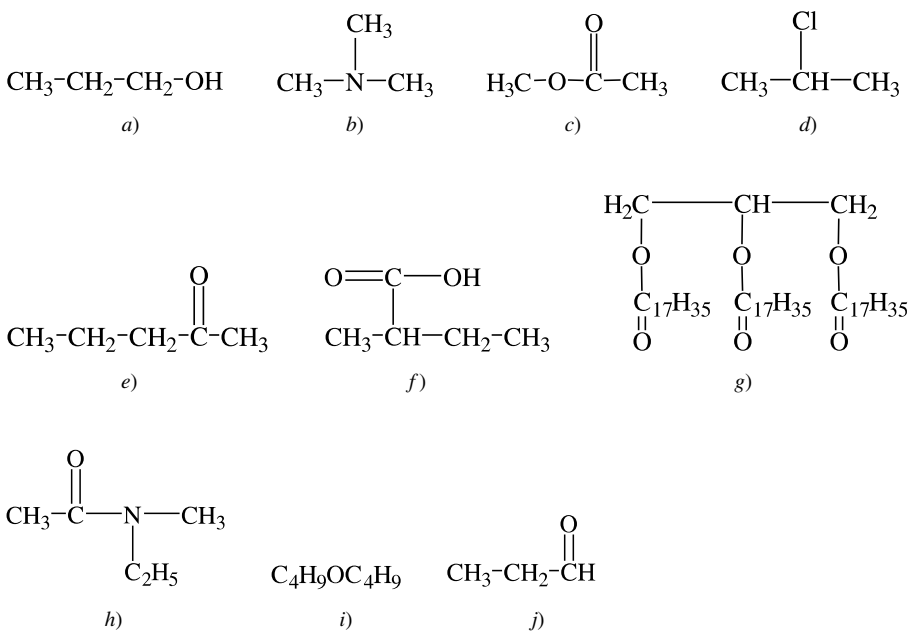


15.16. ¿Cuál tiene más isómeros: *a*) dimetilbenceno, o *b*) dimetilciclohexeno? Explique por qué.

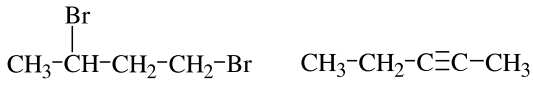
Resp. Como todos los vértices del anillo de benceno son equivalentes, *a*) sólo tiene tres isómeros (estructurales) con los grupos metilo en las posiciones 1,2; 1,3; o bien 1,4. Sin embargo, *b*) puede presentar muchos isómeros estructurales más; por ejemplo, el 1,2 es diferente del 2,3; y el 1,3 es diferente al 2,4. También hay muchos isómeros geométricos; por ejemplo, el isómero estructural 3,4 debe tener formas *cis* y *trans*. También hay isomería óptica, por ejemplo, los carbonos 3 y 4 del isómero 3,4 son quirales.

GRUPOS FUNCIONALES

15.17. Indique el grupo funcional en cada una de las moléculas siguientes:



www.FreeLibros.com

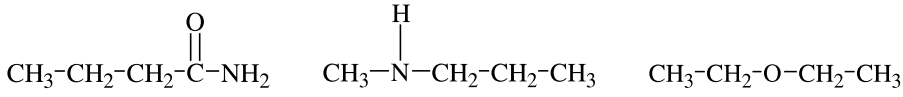


k) *l*)

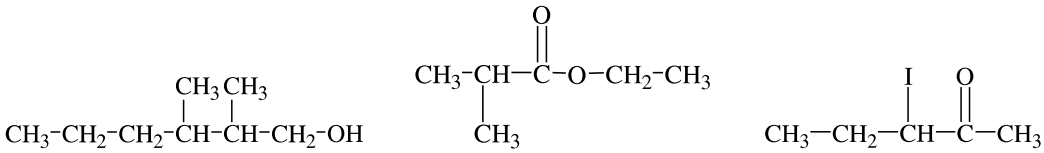
Resp. *a*) alcohol (hidroxilo); *b*) amina (amina terciaria); *c*) éster; *d*) cloruro; *e*) cetona; *f*) ácido carboxílico; *g*) éster (triglicérido); *h*) amida; *i*) éter; *j*) aldehído; *k*) bromuro (dibromuro); *l*) alquino (enlace triple)

15.18. Dibuje las estructuras de los compuestos siguientes: *a*) butanamida; *b*) metilpropilamina; *c*) éter dietílico; *d*) 2,3-dimetil-1-hexanol; *e*) 2-metilpropionato de etilo; *f*) 3-yodo-2-pentanona.

Resp.



a) *b*) *c*)

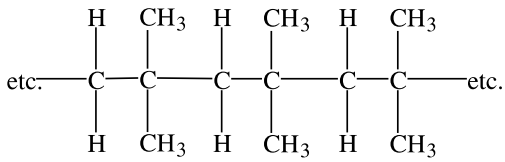


d) *e*) *f*)

REACCIONES

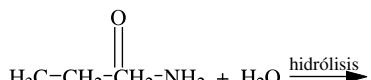
15.19. Dibuje la estructura del polímero que se forma en la polimerización por adición, de 2-metil-1-propeno.

Resp.

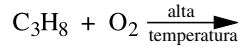


15.20. ¿Cuáles son los productos principales de las reacciones siguientes? Indique las estructuras de los productos orgánicos.

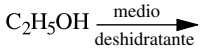
a)



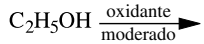
b)



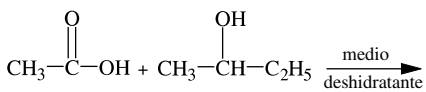
c)



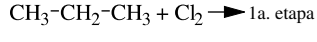
d)



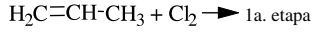
e)



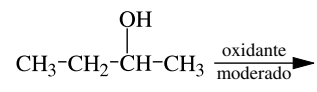
f)



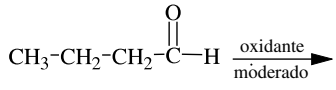
g)

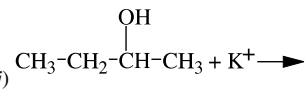


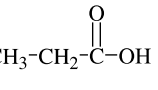
h)



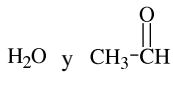
www.FreeLibros.com

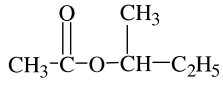
i) 

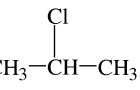
j) 

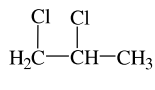
Resp. *a*) NH_3 y 

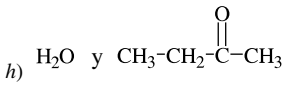
b) CO_2 y H_2O *c*) H_2O y $CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$

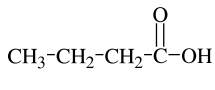
d) H_2O y 

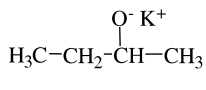
e) H_2O y 

f) HCl más $CH_3-CH_2-CH_2-Cl$ y 

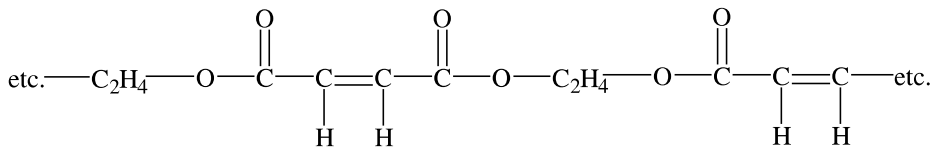
g) 

h) H_2O y 

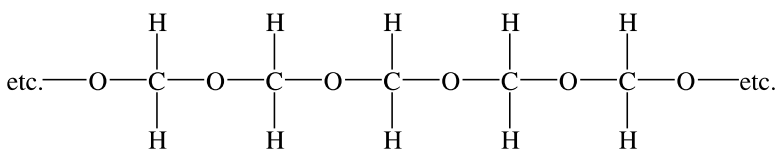
i) 

j) H_2 y 

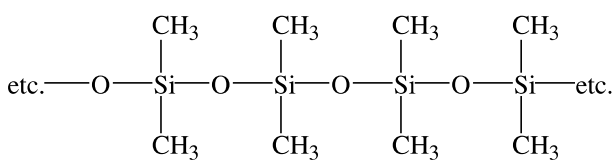
15.21. Dibuje una parte del polímero que se forma por condensación de 1,2-etanodiol y ácido maleico (nombre IUPAC: ácido *cis*-butenodioico). Este polímero y otros más se *copolimerizan* con el estireno para formar la "resina poliéster", que se utiliza mucho para elaborar piezas de plástico moldeadas.

Resp. 

15.22. El formaldehído (metanal) puede formar polímeros de adición. Imagine que se adiciona una molécula de agua a una de metanal para formar un diol, que a continuación forma un enlace éter con una molécula vecina similar (eliminando agua), y así sucesivamente. Dibuje una parte del producto resultante.

Resp. 

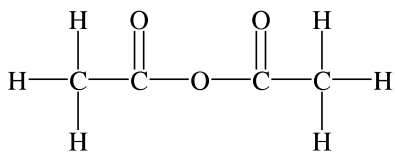
15.23. Las "siliconas" son polímeros que tienen muchos usos, desde líquidos hidráulicos para alta temperatura hasta prótesis médicas. Dibuje una parte del polímero que se forma por condensación y eliminación de agua a partir de dimetilsilanodiol, $(CH_3)_2Si(OH)_2$.

Resp. 

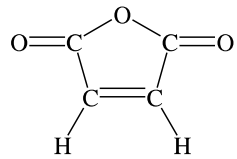
15.24. Dos grupos ácido carboxílico se pueden combinar eliminando una molécula de agua para formar un anhídrido de ácido. Dibuje las estructuras de *a*) anhídrido acético, donde intervienen dos moléculas, y de *b*) anhídrido maleico (vea el problema 15.21), donde sólo participa una molécula.

www.FreeLibros.com

Resp.

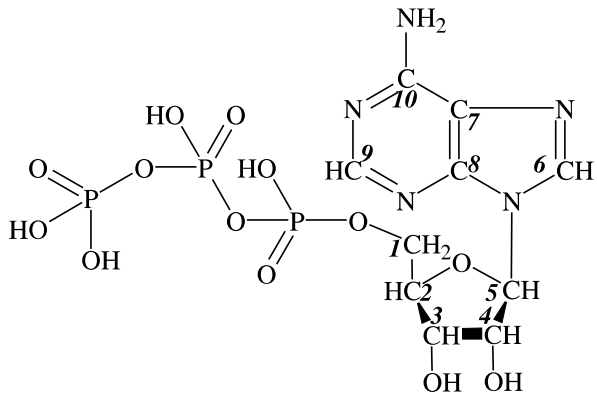


a)



b)

15.25. El trifosfato de adenosina, ATP, es una molécula muy importante, porque almacena la energía que se libera cuando los organismos vivos la necesitan. *a*) Si hay un carbono quiral en el ATP, identifíquelo por el número que tenga en el esquema. *b*) Analice la estructura y la composición del ATP y señale los elementos que intervienen en los puntos donde las cargas negativas son más fuertes. *c*) Si los hay, identifique los carbonos que están sustituidos con un grupo alcohol. *d*) Este compuesto contiene tres anillos. Indique cuál de los tres es heterocíclico, si es que lo hay.



Resp. *a*) Los carbonos quirales son 2, 3, 4 y 5 (con cuatro sustituyentes distintos). *b*) Se espera que el nitrógeno y el oxígeno sean puntos negativos; sin embargo, los oxígenos que tienen enlace doble con el fósforo en los tres fosfatos son los puntos más negativos. Los oxígenos de los grupos alcohol (—OH) son polos negativos. Es cierto que hay nitrógenos que son polos negativos, pero los oxígenos son más electronegativos y los nitrógenos quedan fuera de consideración. *c*) El #3 y el #4; *d*) Los tres anillos son heterocíclicos, porque contienen, cuando menos, un átomo que no es de carbono (N y O en estos anillos).

www.FreeLibros.com

TERMODINÁMICA Y EQUILIBRIO QUÍMICO

16

LA PRIMERA LEY

La primera ley de la termodinámica, ya mencionada en el capítulo 7, se puede enunciar así: *la energía no se puede crear ni destruir*; y también como: *la cantidad total de energía que existe es constante*. La ciencia moderna ha confirmado la ley al reconocer que un tipo de energía se puede convertir en otro (la electricidad que hace funcionar un foco, el cual produce luz y calor) y ha encontrado que la energía total del sistema no ha cambiado. Sin embargo, el estado del sistema sí puede cambiar.

E y *H* son propiedades de un sistema que, junto con otras, definen el estado de ese sistema. Tales propiedades son *funciones de estado*. Si cambia alguna de ellas se dice que el sistema sufre un *cambio de estado*. Todo cambio de *E* debe ser igual a la cantidad de calor que absorbe el sistema, más la cantidad de trabajo que se efectúe sobre el sistema. Un enunciado formal de la primera ley es:

$$\Delta E = q + w \qquad (16\text{-}1)$$

En la ecuación (*16-1*), q es el calor absorbido por el sistema de sus alrededores y w es el trabajo efectuado sobre el sistema. Algunos ejemplos de trabajo son: (*1*) si en un sistema se lleva a cabo una reacción química podrá efectuarse trabajo sobre el sistema si se consumen gases y disminuye su volumen, o bien, (*2*) el sistema puede efectuar trabajo si se producen gases, o bien, (*3*) se puede efectuar trabajo si el sistema produce una corriente eléctrica que entre a un circuito externo.

LA SEGUNDA LEY

Entre la terminología pertinente que se relaciona con este campo figura *sistema*, que se refiere a lo que se investiga en forma específica, así como *alrededores*, que son los lugares donde se investiga. En la práctica, los alrededores son la parte del ambiente que el sistema afecta. El término que abarca dichos factores (sistema + alrededores) es el *universo*. Aunque el universo suele indicar todo lo que hay fuera del sistema, en la práctica el sistema y sus alrededores inmediatos son, con más frecuencia, el objeto de las consideraciones. Si se utilizan estos términos, la segunda ley de la termodinámica establece que la *entropía* (el desorden) *del universo aumenta durante las reacciones espontáneas*. Por ejemplo, una reacción que se efectúe en un tubo de ensayo (el sistema) y que desprenda energía al aire que rodea al tubo de ensayo (los alrededores) tiende a calentar el aire. Se podría decir que el tubo de ensayo y la reacción, junto con el aire que queda afectado por la reacción representan el universo.

www.FreeLibros.com

La existencia de un balance de energía no basta para contestar todo acerca de una reacción química. ¿Se efectúa determinada reacción? En caso afirmativo, ¿hasta dónde avanza? Las preguntas relacionadas con los procesos y el grado de avance de las reacciones químicas requieren introducir algunas nuevas funciones termodinámicas que, como E y H, sean propiedades de estado del sistema. Esas funciones nuevas son la *entropía, S*, y *la energía libre de Gibbs*, G. Para responder éstas y otras preguntas se requiere un enunciado matemático de la segunda ley de la termodinámica.

$$\Delta S \geq \frac{q}{T} \qquad (16\text{-}2)$$

Lo que en palabras se expresa así: cuando un sistema sufre un cambio, el aumento de entropía en el sistema es igual o mayor que el calor absorbido en el proceso dividido entre la temperatura. Por otra parte, la igualdad, que define un incremento de entropía, se aplica a cualquier *proceso reversible*, mientras que la desigualdad se refiere a un *proceso espontáneo* (o *irreversible*), que se define como aquel que se efectúa sin intervención del exterior. En el ejemplo 1 se ilustran los procesos *reversible* e *irreversible*.

EJEMPLO 1 Imagine una mezcla de benceno líquido y sólido a su punto de congelación normal, que es 5.45°C. Si se aumenta la temperatura en la más mínima cantidad, por ejemplo, 0.01°C, la parte sólida se fundirá en forma gradual. Pero si la temperatura bajara en esa cantidad, el líquido se cristalizaría de modo gradual. El proceso de congelación (al igual que el proceso de fusión) a 5.45°C es *reversible*.

Es posible enfriar benceno líquido, cuidadosamente, hasta una temperatura menor que su punto de congelación normal, por ejemplo, a 2.00°C, sin que haya cristalización. Se dice entonces que el líquido está *superenfriado*. Si se le agrega un cristal diminuto de benceno sólido, toda la masa cristalizará en forma *espontánea* e *irreversible.* El hecho de aumentar 0.01°C la temperatura (o hasta 1.00°C) no detendrá la cristalización. Se debería elevar y mantener la temperatura a más de 5.45°C para regresar al estado líquido. La cristalización del benceno líquido a 2.00°C es un ejemplo de proceso irreversible.

El enunciado anterior de la segunda ley (*16-2*) implica que hay una diferencia entre las reacciones que se efectúan en forma espontánea (para las que $\Delta S > Q/T$) y las que no lo hacen ($\Delta S < Q/T$).

La espontaneidad de una reacción puede determinarse con un *modelo* matemático (una ecuación o fórmula que se ajuste a datos conocidos) para explicar la función de estado, G, la energía libre. Un modelo útil es:

$$G = H - TS \qquad (16\text{-}3)$$

La ecuación (*16-2*) conduce, con un argumento complicado, al siguiente principio acerca de la energía libre:

$$\Delta G_{T,P} \leq 0 \qquad (16\text{-}4)$$

En otras palabras, la ecuación (*16-4*) indica que el cambio de energía libre, a temperatura y presión constantes, puede ser negativo o cero; negativo en el caso de un proceso espontáneo irreversible, o cero en el caso de un proceso reversible. Esta regla se restringe a procesos en los que la única forma de trabajo es el aumento de volumen hacia los alrededores (o la inversa, disminución de volumen). Los procesos para los que el valor $\Delta G_{T,P}$ es positivo sólo se pueden efectuar con la aplicación de trabajo (o energía) desde una fuente externa (por ejemplo, el proceso de descomposición electrolítica al aplicar un potencial eléctrico o por acoplamiento con otra reacción química para la cual el valor $\Delta G_{T,P}$ es negativo). Otro enunciado del principio de la energía libre es que la cantidad máxima de trabajo que puede efectuar un sistema a temperatura y presión constantes, en formas que no sean expansión ni contracción, es igual a la disminución de la energía libre del sistema.

Para todo fin práctico se puede decir que *todos los procesos de naturaleza espontánea causan un aumento de entropía en el universo*. También se puede generalizar diciendo que *todo sistema* (hasta el universo) *tenderá a agotarse con el paso del tiempo* (tendencia a aumentar en entropía hasta llegar al caos —desorden— total).

Entropía

Con frecuencia, la entropía se define como un *aumento del desorden*. Una forma de comprender la entropía es imaginar su incremento como un *aumento en el estado caótico* (estado desorganizado, revuelto o agitado) del sistema. Entonces, cuanto mayor sea la cantidad de arreglos que tenga un sistema, mayor será su entropía.

www.FreeLibros.com

El valor de la entropía, S, es positivo arriba del cero absoluto de temperatura, y su valor numérico aumenta al incrementar la temperatura. Al usar la ecuación (*16-2*) se pueden calcular los cambios de entropía, ΔS, a partir de mediciones térmicas de procesos reversibles. Sin embargo, los cambios de entropía también se pueden relacionar con las propiedades moleculares de la materia. A continuación se presentan algunas afirmaciones y ejemplos generales:

1. Los líquidos tienen más entropía que sus formas cristalinas correspondientes. Cada átomo o molécula en un cristal tiene una posición en la red. En un líquido, las posiciones de los átomos o moléculas no están tan fijas en el espacio ni en sus lugares. Muchos líquidos están formados por átomos o moléculas que se atraen poco en una estructura cristalina, la cual no está fija en toda la masa de los líquidos como lo está en los sólidos.

2. Los gases tienen más entropía que sus líquidos (o sólidos, en el caso de la sublimación) correspondientes. Aunque en un líquido las moléculas tienen libertad de movimiento para ocupar diversas posiciones se mantienen en contacto estrecho con sus vecinos cercanos. En un gas, la cantidad de posiciones posibles para la molécula es mucho mayor, porque hay mucho más espacio libre disponible por molécula.

3. Los gases a bajas presiones tienen mayor entropía que a alta presión. El argumento para esta afirmación es parecido al del punto 2 anterior: la cantidad de espacio por molécula es mayor a baja presión que a alta presión.

4. Una molécula grande tiene mayor entropía que cualquiera de sus fragmentos submoleculares que existan en la misma fase de la materia. Las vibraciones y rotaciones internas de los átomos dentro de las moléculas producen muchas posibilidades para la distribución de los movimientos intramoleculares, si se compara la molécula grande con las posibilidades disponibles en cada uno de los fragmentos.

5. La entropía de una sustancia siempre aumenta cuando se eleva su temperatura. La temperatura es una medida de la energía promedio por molécula y, en consecuencia, de la energía total. Cuanto mayor sea la temperatura, mayor será la energía total. Cuanto mayor sea la energía total, mayor será la cantidad de formas de distribuir esa energía entre la cantidad fija de moléculas. Entonces, cabe esperar que haya distinta cantidad de conjuntos de estados moleculares (de energía) si la temperatura es mayor que si es menor.

6. Si una reacción química viene acompañada de un cambio en la cantidad de moléculas de gas, ΔS es positiva en la dirección de la reacción que cause un aumento en la cantidad de moléculas de gas.

7. Cuando una sustancia se disuelve en otra, ΔS es positiva. La cantidad de configuraciones posibles de partículas ordenadas al azar, partículas diferentes (de disolvente y de soluto), es mayor que la cantidad de configuraciones de partículas iguales empacadas por separado.

LA TERCERA LEY

La ecuación (*16-2*) representa los cálculos para *cambios* de entropía de una sustancia, específicamente midiendo las capacidades caloríficas a distintas temperaturas, y las entalpías de los cambios de fase. Si se conociera el valor absoluto de la entropía a cualquier temperatura, las mediciones de sus cambios al pasar de esa temperatura a otra permitirían determinar el valor absoluto de la entropía a la otra temperatura. La tercera ley de la termodinámica es la base para establecer entropías absolutas. Esta ley establece que la entropía de cualquier cristal perfecto es cero (0) a la temperatura del cero absoluto (0 K o -273.15°C). Esto se puede comprender en función de la interpretación molecular de la entropía. En un cristal perfecto, cada átomo tiene una posición fija y, en el cero absoluto, toda forma de energía interna (como la de las vibraciones atómicas) tiene su valor mínimo posible.

ESTADOS ESTÁNDAR Y TABLAS DE REFERENCIA

El uso de la entropía estándar y la energía libre de formación estándar, para determinar el valor de ΔG para una reacción, requiere algo de razonamiento. Considere los siguientes puntos:

1. Aunque las entalpías de las sustancias son relativamente independientes de la presión (para los gases) y de la concentración (para las especies disueltas), las entropías, y también las energías libres, dependen de esas variables.

www.FreeLibros.com

Los valores en las tablas de S^o y G^o suelen referirse al estado ideal de 1 bar o 1 atm de presión para los gases, a la concentración 1 M para las disoluciones y a las sustancias puras para los líquidos y los sólidos.

2. La tabla 16-1 muestra algunos datos de S^o, la entropía molar, y de ΔG_f^o, la energía libre de formación a partir de los elementos. Todos los valores de la tabla 16-1 se presentan para 25°C y con estados estándar. Observe que las unidades de entropía y de energía libre son *por mol*, o mol^{-1}. Eso quiere decir que los moles que se usan para balancear una reacción química están incluidos al multiplicar el coeficiente (moles en la ecuación balanceada) por el valor de la tabla, de modo que se simplifique la unidad *mol*. Ésta es la forma en que también se manejaron los cálculos donde intervenían los valores de ΔH.
3. La tercera ley permite determinar la entropía de una sustancia sin indicar sus elementos específicos. Sin embargo, si los elementos son importantes en el procedimiento, ΔG es cero en el estado fundamental. Ejemplo: el estado estándar de Br_2 es líquido a 25°C (la temperatura válida para las sustancias de la tabla 16-1) y su valor de ΔG es 0; pero el bromo puede existir como un gas a 25°C, que no es su estado fundamental. La ΔG para $Br_2(g)$ es 3.14 kJ/mol.
4. A menos que se indique otra cosa, los valores del estado estándar se citan a 1 atm. Aunque también se puede usar 1 bar, hay una pequeña diferencia en los valores: 1 bar = 0.987 atm. Se ha optado por usar atm y no bar.

En general, para la reacción:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

Tabla 16-1 Entropías estándar y energías libres de formación estándar (25°C y 1 atm)

Sustancia	S^o (J/mol)	ΔG_f^o (kJ/mol)
$Ag_2O(s)$	121.3	−11.21
$Br_2(l)$	152.23	0
$Br_2(g)$	245.35	+3.14
C(*s*, grafito)	5.74	0
$CH_3OH(l)$	126.8	−166.36
$CH_3OH(g)$		−162.00
$C_2H_5OH(g)$	282.6	−168.57
$CO(g)$	197.56	−137.15
$CO_2(g)$	213.8	−394.37
$Cl_2(g)$	222.96	0
$Cl_2O(g)$	266.10	+97.9
$H_2(g)$	130.57	0
$H_2O(l)$	69.95	−237.19
$H_2O(g)$	188.72	−228.59
$N_2(g)$	191.50	0
$NO_2(g)$	239.95	+51.30
$N_2O_4(g)$	304.18	+97.82
$O_2(g)$	205.03	0
$PCl_3(l)$	217.1	−272.4
$PCl_3(g)$	311.7	−267.8
$PCl_5(g)$		−305.0
$SO_3(s)$	52.3	−369.0
$SO_3(l)$	95.6	−368.4
Sn(*s*, blanco)	51.5	0
Sn(*s*, gris)	44.1	+0.12

Nota: S está en J, pero ΔG_f^o aparece en kJ.

www.FreeLibros.com

la dependencia entre cambio de energía libre y concentración se puede definir como:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \qquad (16\text{-}5)$$

En esta ecuación se usan los corchetes [sustancia] para indicar que la sustancia se expresa en las unidades de mol/L. Además, la relación matemática se basa en el logaritmo natural, que se abrevia ln, y no en el log base 10, que se abrevia log. ΔG es el cambio de energía libre a las concentraciones dadas. ΔG° (el cambio de energía libre *estándar*) es el cambio de energía libre para la reacción hipotética en la que todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados estándar. Es interesante observar que si la concentración de todas las especies es 1, el término logarítmico en la ecuación (*16-5*) se vuelve 0. En estas condiciones, $\Delta G = \Delta G^{\circ}$, como debe ser, porque la concentración igual a la unidad implica el estado estándar.

En la ecuación (*16-5*), si ΔG se expresa en joules, la constante universal de los gases debe ser:

$$R = 8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Como las unidades de la tabla 16-1 son joules y kilojoules, el valor de R debe estar en joules, no en calorías. Sin embargo, si es necesario expresarla en calorías, la conversión de joules en calorías es 4.184 J = 1 cal. (*Nota:* 1 kcal = 1 Cal = 4.184 kJ.)

En el lado derecho de la ecuación (*16-5*), el término ΔG° carece de la unidad mol^{-1}, que debe eliminarse también del segundo término, porque fue absorbida en el término logarítmico (la fracción) por manipulación matemática.

La generalización de la ecuación (*16-5*) para cualquier cantidad de reactivos y productos es:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln Q \qquad (16\text{-}6)$$

donde Q es el *cociente de reacción*, que es el término que sigue a "ln" (logaritmo natural) en la ecuación (*16-5*), pero, claro está, debe incluir todos los reactivos y productos en la reacción química, excepto los sólidos y líquidos puros.

EQUILIBRIO QUÍMICO

En teoría, toda reacción química podría efectuarse al mismo tiempo en dirección inversa, hasta cierto grado. En la práctica esto no suele ser el caso. Con frecuencia, la *fuerza impulsora* de una reacción favorece tanto a una dirección, que el grado de la reacción inversa es tan pequeño que es imposible de medir. La fuerza impulsora de una reacción química es el *cambio de energía libre* que acompaña a la reacción y es una medida exacta de la tendencia de la reacción a seguir hasta completarse. Las posibilidades son:

1. Cuando la magnitud de ΔG° es muy grande y el signo es negativo, la reacción directa se efectuará prácticamente hasta completarse. (Observe que el signo positivo de ΔG° indica que la reacción tenderá a ir en dirección contraria a la que está escrita.)
2. Si ΔG° sólo es un poco negativa, la reacción se efectuará en menor grado hasta llegar a un punto en el que ΔG (calculada con valores de ΔG°) sea cero para cualquier reacción adicional. La reacción podría invertirse con un pequeño cambio de las concentraciones.

En el último caso se dice que la reacción es termodinámicamente reversible. Debido a que muchas reacciones orgánicas y metalúrgicas son reversibles de este tipo es necesario aprender la forma en que deben alterarse las condiciones para obtener rendimientos económicamente favorables, a fin de acelerar las reacciones deseadas o desacelerar las no deseadas.

Un sistema químico que ha alcanzado el estado termodinámico reversible ya no muestra reacción *neta* alguna, porque $\Delta G^{\circ} = 0$. Eso no quiere decir que no suceda nada. En realidad continúan las reacciones químicas en ambas direcciones, pero a la misma velocidad. Eso significa que cada movimiento hacia la derecha tiene un movimiento igual hacia la izquierda, lo que constituye la definición de un *equilibrio dinámico.* (*Dinámico* quiere decir que algo está sucediendo y es contrario a una situación *estática*, donde nada cambia.) Las reacciones dinámicas se caracterizan porque las reacciones directa e inversa suceden a la misma velocidad, pero con direcciones opuestas. El resultado es que no hay cambio neto en las concentraciones, pero sigue sucediendo mucho a nivel químico.

www.FreeLibros.com

LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para una reacción reversible en equilibrio,

$$0 = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q_{eq}$$

o bien,

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln Q_{eq} \qquad (16\text{-}7)$$

La ecuación (*16-7*) es un enunciado notable. Implica que Q_{eq}, el valor del cociente de la reacción en las condiciones de equilibrio, *sólo depende de cantidades termodinámicas que son constantes en la reacción* (la temperatura y el cambio de energía libre *estándar* para la reacción a esa temperatura) *y es independiente de las concentraciones reales iniciales de los reactivos o los productos*. Por esa razón, a Q_{eq} se le llama *constante de equilibrio, K*, y la ecuación (*16-7*) se reescribe en la forma:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \qquad (16\text{-}8)$$

EJEMPLO 2 Se tiene la reacción reversible siguiente, en la que los participantes son gases:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Una mezcla de reacción podría prepararse a partir solamente de H_2 e I_2, de HI e I_2, sólo de HI o de una mezcla de las tres sustancias. Independientemente de cómo se comience, se efectuará una reacción neta en una u otra dirección hasta que el sistema llegue a un estado en el que ya no haya cambio neto (un *equilibrio*). Ese equilibrio se podría describir especificando la concentración de las tres sustancias. Debido a la diversidad de formas de preparar la mezcla inicial (cantidades relativas distintas de las sustancias) hay una cantidad infinita de estados de equilibrio. Cada uno de esos estados de equilibrio se puede describir con un conjunto de concentraciones de las tres sustancias. Sin embargo, una relación, *K*, es la que describe las relaciones entre las concentraciones:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$$

Es decir, la función particular de las tres concentraciones, definida por *Q* (el cociente de reacción), siempre es igual en el equilibrio. Eso es cierto aun cuando cualquier concentración individual varíe hasta en una magnitud de 10. Este principio unificador permite calcular las condiciones en equilibrio, en cualquier conjunto de condiciones.

Con mediciones experimentales se demuestra que en los gases muy comprimidos o en las disoluciones muy concentradas, en especial si tienen cargas eléctricas, las moléculas se afectan entre sí. En esos casos, la *actividad* real o la *concentración efectiva* puede ser mayor o menor que la concentración medida. En consecuencia, cuando las moléculas que intervienen en el equilibrio están relativamente cercanas entre sí, la concentración debe multiplicarse por un *coeficiente de actividad*, que se determina en forma experimental. A presiones y concentraciones moderadas, el coeficiente de actividad para los compuestos no iónicos es cercano a la unidad, lo que indica que hay pocas interacciones moleculares. En los problemas de este libro no se hará la corrección con el coeficiente de actividad.

La constante de equilibrio, *K*, es sólo un número, sin unidades, cuya magnitud no sólo depende de la temperatura, sino en general también de la concentración del estado estándar al cual se refieren todas las concentraciones. En este capítulo se considera que el estado estándar para sustancias disueltas es la concentración 1 M, a menos que se indique otra cosa. La magnitud de *K* no depende de la elección de la concentración estándar en el caso especial en el que la suma de los exponentes de las concentraciones en el numerador y en el denominador sean iguales.

La concentración de un gas es proporcional a su presión parcial ($n/V = P/RT$, donde [gas] $= n/V$). Analice el siguiente equilibrio, en el que todos los participantes son gases:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

www.FreeLibros.com

La constante de equilibrio para esta reacción se puede escribir como sigue:

$$K_p = \frac{P^c(\mathrm{C})P^d(\mathrm{D})}{P^a(\mathrm{A})P^b(\mathrm{B})}$$

K_p puede reemplazar a K en la ecuación (*16-8*). Si ΔG° se obtiene de una tabla basada en el estado estándar de 1 atm, en general K_p será correcta sólo cuando P esté en atmósferas. Si los valores son para un estado estándar de 1 bar, normalmente K_p sólo se aplicará para P en bars. Cuando la ecuación muestre cambio en la cantidad total de moles de gases al efectuarse la reacción (por ejemplo, $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$), K_p será igual, independientemente de las unidades de presión que se usen, y su valor será idéntico al de K expresado en concentraciones molares.

Se suelen omitir los valores para los sólidos y líquidos puros en la ecuación de K, porque sus concentraciones varían muy poco. Además, las concentraciones de los sólidos y líquidos puros son extremadamente grandes en comparación con las concentraciones de los gases y los materiales disueltos (que por lo regular se miden en mol/L). Esto incluye situaciones en las que el disolvente es uno de los productos o reactivos, como en la reacción siguiente de la hidrólisis de la urea en disolución acuosa:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2NH_3 \qquad K = \frac{[CO_2][NH_3]^2}{[CO(NH_2)_2]}$$

1. Observe que se ha omitido el agua en la ecuación de K; esto se debe a que es el disolvente. La concentración del agua no puede ser mucho menor que la del agua pura, 55.6 mol/L. Esta concentración es mucho mayor que la del soluto, en especial en disoluciones moderadamente diluidas o muy diluidas (casi todas las disoluciones que se utilizan en los laboratorios).
2. También observe que la concentración molar del amoniaco, NH_3, está elevada al cuadrado. Esto se debe a que la ecuación de K es *el* ***producto*** *de los productos dividido entre el* ***producto*** *de los reactivos*, y el amoniaco aparece dos veces (su coeficiente es 2). Observe que hay *tres* productos y un solo reactivo (sin tomar en cuenta el agua).

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2NH_3 \qquad \text{equivale a} \qquad CO(NH_2)_2 + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + NH_3 + NH_3$$

$$K = \frac{[CO_2] \times [NH_3] \times [NH_3]}{[CO(NH_2)_2]} = \frac{[CO_2][NH_3]^2}{[CO(NH_2)_2]}$$

PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

El enunciado del principio de Le Châtelier generalmente es: *si un sistema en equilibrio sufre una tensión, la reacción se desplaza a modo de aliviar esa tensión*. Las reacciones químicas pueden someterse a tensiones, que incluyen cambios de temperatura, de presión, de concentración de uno o más de los participantes, entre otros.

Efecto de los cambios en la temperatura

El efecto de un aumento en la temperatura de un sistema en equilibrio consiste en un desplazamiento en la dirección que absorba calor.

EJEMPLO 3 En la ecuación de síntesis de metanol, en la que todas las sustancias son gases,

$$CO + H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \qquad \Delta H = -22\,\mathrm{kcal}$$

en la reacción directa se libera calor ($-\Delta H$, exotérmica), mientras que en la reacción inversa se absorbe calor ($+\Delta H$, endotérmica y numéricamente igual). Si se eleva la temperatura del sistema, sucede la reacción inversa (de derecha a izquierda) para tratar de absorber el calor que se suministra. Al final se establecerá un nuevo equilibrio, que tendrá mayor concentración de los reactivos, CO y H_2, y menos del producto, que a la temperatura inicial. Naturalmente, si la producción del metanol es de importancia comercial, una menor temperatura favorecerá la reacción directa para producir más metanol.

www.FreeLibros.com

El argumento anterior se apoya en algunos cálculos. La ecuación necesaria es:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (16\text{-}9)$$

o bien, si todos los estados son estándar,

$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o} \qquad (16\text{-}10)$$

Al combinar las ecuaciones (*16-8*) y (*16-10*) se obtiene:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{o}}{RT} + \frac{\Delta S^{o}}{R} \qquad (16\text{-}11)$$

Si ΔH^{o} y ΔS^{o} son un tanto independientes de la temperatura, como lo son en la mayor parte de las reacciones, la ecuación (*16-11*) indica que ln K es una función decreciente de T para $\Delta H^{o} < 0$ (reacción exotérmica). Entonces, K misma es una función decreciente de T. Una disminución de K equivale a un desplazamiento del equilibrio para favorecer la formación de las sustancias cuyas concentraciones están en el denominador de la ecuación de K (los reactivos).

En caso de que $\Delta H^{o} > 0$ (reacción endotérmica), K aumenta al incrementar T y el equilibrio se desplaza para favorecer la formación de los productos.

Efecto de cambios en la presión

Cuando aumenta la presión de un sistema en equilibrio, la reacción se desplaza en la dirección que baja la presión, reduciendo el volumen de los gases.

EJEMPLO 4 En la síntesis de metanol (con todas las sustancias en estado gaseoso), la reacción directa está acompañada de una disminución del volumen. La cantidad total de moles de gases es menor en la derecha que en la izquierda de esta reacción:

	$CO + 2H_2$	$\rightleftharpoons$	CH_3OH	
	3 moles de gas		1 mol de gas	
Entonces	3 volúmenes de gas		1 volumen de gas	suponiendo un comportamiento como gases ideales

Un desplazamiento hacia la derecha aliviará el aumento en la presión. Es importante reconocer que el valor de K no cambia al aumentar la presión; sólo cambian las presiones.

La figura 16-1 muestra otra forma de aumentar el rendimiento de metanol. Es una manera de incrementar la presión reduciendo el volumen del sistema. Este sistema responderá tratando de reducir la presión, desplazando el equilibrio hacia la derecha, y aumentará el rendimiento del metanol.

Un cambio en la presión *no* afectará las cantidades relativas de las sustancias en equilibrio, en cualquier sistema gaseoso en el que la cantidad de moléculas que reaccionan sea igual a la cantidad producida. Por ejemplo, no hay cambio de concentraciones en la reacción $H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$, porque no se obtiene menor cantidad de moléculas (moles del gases) en un lado. En otras palabras, ni la reacción directa ni la inversa cambian la cantidad neta de las moléculas de gases.

Todo efecto de la presión sobre los sistemas en equilibrio donde intervienen estados físicos mixtos (gases y sólidos o gases y líquidos) se debe a un cambio en la concentración de las moléculas de los gases. En general, los sólidos puros y los líquidos puros no se comprimen y entonces su concentración no debe cambiar cuando cambie la presión. Es

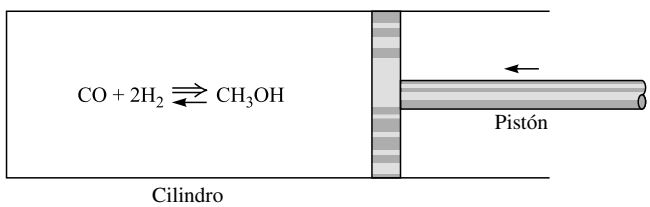


Figura 16-1

www.FreeLibros.com

posible tener cambios de presión que cambien el volumen de sólidos o líquidos, pero las presiones necesarias son de miles de atmósferas, o más, y no son comunes.

Efecto de cambios en la cantidad de disolvente

Para las reacciones que se efectúan en disolución, al aumentar la cantidad de disolvente (la dilución), el equilibrio se desplazará en la dirección que forme la mayor cantidad de partículas disueltas. Esto se parece mucho al concepto que se describió antes en relación con el comportamiento de los gases.

EJEMPLO 5 La ecuación de la producción de un *dímero* (una molécula formada por dos unidades estructurales) de ácido acético en benceno es:

$$2CH_3CO_2H(\textit{dos partículas en disolución}) \rightleftharpoons (CH_3CO_2H)_2\ (\textit{una partícula en disolución}) \quad K = \frac{[(CH_3CO_2H)_2]}{[CH_3CO_2H_2]}$$

Imagine que dicha reacción está en equilibrio. Si de pronto la disolución se diluye hasta el doble de su volumen original, y si la reacción todavía no se ha efectuado, las concentraciones son $\frac{1}{2}$ de las que eran antes de la dilución. En la ecuación de la constante de equilibrio, el numerador sería $\frac{1}{2}$ de su valor original y el denominador tendría $\frac{1}{4}$ de su valor original $\left(\frac{1}{2}\right.$ al cuadrado$\left.\right)$. La relación entre el numerador y el denominador aumentaría dos veces su valor original $\left(\frac{1}{2}\right.$ dividido entre $\left.\frac{1}{4}\right)$. Pero esta relación debe recuperar el valor original de K (K no cambia en estas condiciones). Lo puede hacer si el numerador se hace más pequeño y el denominador más grande. En otras palabras, se debe descomponer parte del dímero, $(CH_3CO_2H)_2$, para formar ácido acético, $2CH_3CO_2H$.

Los cambios en la cantidad de disolvente no afectarán el equilibrio de un sistema en el que la cantidad de las partículas disueltas de reactivos sea igual a la de partículas disueltas de productos. Por ejemplo, la esterificación de alcohol metílico con ácido fórmico en un disolvente inerte, no responde a cambios de concentración. Observe que si el disolvente no es agua, entonces H_2O debe aparecer en la ecuación de K.

$$CH_2OH + HCO_2H \rightleftharpoons HCO_2CH_3 + H_2O$$

Efecto de la variación en la concentración

El aumento en la concentración de cualquiera de los componentes de un sistema en equilibrio causa un desplazamiento en el que se consume parte de la sustancia adicionada. Por ejemplo, suponga que se adiciona hidrógeno a la reacción siguiente, en la que todos los participantes son gases.

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

Esta reacción ya no está en equilibrio (hay más hidrógeno que en un principio); la respuesta a esta tensión es desplazar el equilibrio hacia la derecha consumiendo algo de yodo. Naturalmente, se consumirá parte de hidrógeno y se producirá algo de HI durante el desplazamiento. Como no cambia el valor de K, las concentraciones finales se calculan con ella, aplicando la ecuación de K.

Precaución: Muchos de los problemas, cuya concentración cambia, no se pueden resolver mediante técnicas algebraicas sencillas, porque intervienen exponentes. Para las disoluciones que contienen un término elevado al cuadrado, será necesario aplicar las ecuaciones cuadráticas [problema 16.12*c*)]. Se aconseja memorizar esta fórmula, porque muchos profesores esperan que usted la sepa durante un examen (suponiendo que no pueda usar un formulario).

Efecto de los catalizadores

Los catalizadores aceleran por igual las velocidades de las reacciones directa e inversa. Sin embargo, se pueden utilizar para acortar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, cuando las concentraciones originales no son iguales a las concentraciones de equilibrio.

www.FreeLibros.com

PROBLEMAS RESUELTOS

TERMODINÁMICA

16.1. Sin consultar tablas de entropía, indique qué signo tendrá ΔS en cada una de las reacciones siguientes:

a) $O_2(g) \rightarrow 2O(g)$
b) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$
c) $C(s) + H_2O(g) \rightarrow CO(g) + H_2(g)$
d) $Br_2(l) \rightarrow Br_2(g)$
e) $N_2(g, 10\,\text{atm}) \rightarrow N_2(g, 1\,\text{atm})$
f) Desalación de agua de mar
g) Desvitrificación del vidrio
h) Cocer un huevo
i) $C(s, \text{grafito}) \rightarrow C(s, \text{diamante})$

a) Positivo. Hay un aumento en la cantidad de moléculas de gases.

b) Negativo. Hay disminución en la cantidad de moléculas de gases.

c) Positivo. Aumenta la cantidad de moléculas de gases.

d) Positivo. *S* siempre es mayor para un gas que para su líquido correspondiente.

e) Positivo. Aumenta la entropía en la expansión.

f) Negativo. La desalación es lo contrario de la disolución; se debe eliminar un soluto de una disolución.

g) Negativo. La desvitrificación es el inicio de la cristalización en un líquido superenfriado.

h) Positivo. El proceso de "hervir" un huevo no es la ebullición, sino la desnaturalización de la proteína del huevo (el huevo no hierve). Una proteína es una molécula grande que tiene una configuración determinada en el llamado estado natural. Pero puede presentar una gran cantidad de configuraciones casi aleatorias en el estado desnaturalizado que resulta de rotaciones en torno a los enlaces. El cambio de conformación durante el proceso de cocción requiere energía y es el resultado de rotaciones respecto a los enlaces.

i) Negativo. Como es un sólido más duro es de esperar que el diamante tenga movimientos atómicos más restringidos en el cristal. Por consiguiente, el diamante es más denso y tiene menos entropía que el grafito.

16.2. Calcule ΔS para las siguientes transiciones de fase: *a*) fusión de hielo a 0°C, y *b*) evaporación de agua a 100°C. Utilice los datos del capítulo 7.

a) ΔH de fusión del hielo $= 1.44$ kcal/mol, o bien, 6.02 kJ/mol

Como la fusión del hielo a 0°C es un proceso reversible se puede aplicar la ecuación (*16-2*) con el signo igual. (Recuerde que $q = \Delta H$ a presión constante.)

$$\Delta S = \frac{q_{\text{inversa}}}{T} = \frac{6.02 \times 10^3\,\text{J/mol}}{273\,\text{K}} = 22.0\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{o sea} \quad 22.0\,\text{J/K} \cdot \text{mol}$$

b) $\Delta H_{\text{evaporación del agua}} = 9.72$ kcal/mol, o bien, 40.7 kJ/mol

Como la evaporación a 100°C es reversible, la ecuación (*16-2*) puede usarse con el signo de igual.

$$\Delta S = \frac{q_{\text{inversa}}}{T} = \frac{4.07 \times 10^4\,\text{J/mol}}{373\,\text{K}} = 109\,\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{o sea} \quad 109\,\text{J/K} \cdot \text{mol}$$

16.3. Después de comparar los datos de la tabla 7-1 con la respuesta al problema 16.1*i*), ¿cómo se explica que ΔH y ΔS, para la transición de fase de diamante a grafito, no están relacionadas con la misma ecuación que la que se aplicó en el problema 16.2?

De acuerdo con la tabla 7-1, la formación de diamante a partir de grafito (el estado estándar del carbono) se acompaña de un valor de ΔH *positivo* de 1.88 kJ/mol a 25°C. De acuerdo con el problema 16.1*i*), el valor de ΔS para el mismo proceso es *negativo*. Como 25°C no es la temperatura de transición, el proceso no es reversible. De hecho, ni siquiera es un proceso espontáneo irreversible y la ecuación (*16-2*) no se aplica con el signo de desigualdad. Al contrario, el proceso opuesto, la conversión de diamante en grafito a 1 atm, es termodinámicamente espontáneo. Para *este* proceso, el valor de

www.FreeLibros.com

ΔS se apegaría a la ecuación (*16-2*) con el signo de desigualdad. Eso quiere decir que "los diamantes *NO* son eternos". El término "espontáneo" no tiene que ver con la velocidad de la reacción; en este caso, la reacción es tan lenta a las temperaturas cotidianas, que se considera que no sucede. Por ello, habrá diamantes para mucho, mucho tiempo.

16.4. Calcule ΔH_f° para $C_2H_5OH(g)$.

Para el proceso especial en el que se forma una sustancia en estado estándar a partir de sus elementos, también en su estado estándar, la ecuación (*16-12*) indica que:

$$\Delta G_f^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} + T\Delta S_f^{\circ} \qquad (16\text{-}12)$$

Con la ecuación (*16-12*) se puede calcular ΔH_f° usando los datos de la tabla 16-1. Se escribe la ecuación balanceada para la obtención de 1 mol de $C_2H_5OH(g)$, a partir de los elementos. Se escriben los valores de S°. Cada uno de esos valores de S° deben multiplicarse por n, la cantidad de moles necesaria para balancear la ecuación.

$$\begin{array}{rcccccc} & 2C(s) & + & 3H_2(g) & + & \frac{1}{2}O_2(g) & \rightarrow & C_2H_5OH(g) \\ n\Delta S_f^{\circ}: & 2(5.74) & & 3(130.57) & & \frac{1}{2}(205.03) & & 1(282.6) \end{array} \qquad \text{todo en J/K}$$

Se debe tomar en cuenta que *se pierden las sustancias del lado izquierdo y se ganan las del lado derecho*:

$$\Delta S^{\circ} = -(\text{suma de los reactivos}) + (\text{suma de los productos})$$

$$\Delta S^{\circ} = -[2(5.74) + 3(130.57) + \frac{1}{2}(205.03)] + [1(282.6)]$$

$$\Delta S^{\circ} = -223.1\ \text{J/K} \cdot \text{mol}$$

Ahora bien, de acuerdo con la ecuación (*16-12*),

$$\Delta H_f^{\circ} = \Delta G_f^{\circ} + T\Delta S_f^{\circ}$$
$$= -168.57\ \text{kJ/mol} + (298.15\ \text{K})(-0.2231\ \text{kJ/K} \cdot \text{mol}) = -235.09\ \text{kJ/mol}$$

Observe que la energía libre de Gibbs se presenta como un solo valor para cada sustancia de la tabla 16-1, pero que la entropía debe calcularse con la diferencia de las entropías absolutas tabuladas para la sustancia y los elementos con los que está formada.

16.5. *a*) ¿Cuál es el valor de ΔG° a 25°C para esta reacción?

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

b) ¿Cuál es el valor de ΔG a 25°C en condiciones en las que las presiones parciales de H_2, CO_2, H_2O y CO son 10, 20, 0.02 y 0.01 atm, respectivamente?

a) Primero se debe anotar el valor de la energía libre abajo de cada sustancia, con la ecuación balanceada.

$$\begin{array}{rcccccc} & H_2(g) & + & CO_2(g) & \rightleftharpoons & H_2O(g) & + & CO(g) \\ n\Delta G_f^{\circ}: & 0 & & 1(-394.37) & & 1(-228.59) & & 1(-137.15) \end{array}$$

Entonces, se hace el cálculo de ΔG° en la misma forma que el de ΔH° (problema 7.12).

$$\Delta G^{\circ} = (0 - 394.37) - (-228.59 - 137.5) = 28.63\ \text{kJ}$$

b) El cálculo de ΔG° para la reacción, incluyendo las presiones parciales, es:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q$$
$$= (28.63\ \text{kJ}) + (8.314 \times 10^{-3}\ \text{kJ/K})(298.15\ \text{K})\left[\ln \frac{P(H_2O)P(CO)}{P(H_2)P(CO_2)}\right]$$
$$= \left[28.63 + 5.708 \log \frac{(0.02)(0.01)}{(10)(20)}\right]\text{kJ} = \left[28.63 + 5.708 \log 10^{-6}\right]\text{kJ} = [(28.63 - 6(5.708)]\ \text{kJ}$$
$$= (28.63 - 34.25)\ \text{kJ} = -5.62\ \text{kJ}$$

www.FreeLibros.com

Observe que la reacción, aunque no es posible en condiciones estándar, se vuelve posible ($G < 0$) en este conjunto de condiciones experimentales. Note la conversión de logaritmos naturales a comunes, con el factor 2.3026.

16.6. Calcule la entropía absoluta de $CH_3OH(g)$ a 25°C.

Aunque no exista S^o para CH_3OH en la tabla 16-1, el valor de ΔG_f^o para esta sustancia aparece en la tabla 16-1, el valor de ΔH_f^o aparece en la tabla 7-1 y los valores de S^o para los elementos componentes se pueden combinar para obtener el valor que se quiere. De la ecuación (*16-12*),

$$\Delta S_f^\circ = \frac{\Delta H_f^o - \Delta G_f^o}{T} = \frac{(-200.7 + 162.0)\,\text{kJ/K} \cdot \text{mol}}{298.15\,\text{K}} = -129.8\,\text{J/mol}$$

De acuerdo con la ecuación para la formación de 1 mol de CH_3OH en condiciones estándar,

$$C(s) + 2H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CH_3OH(g)$$

se puede escribir lo siguiente:

$$-129.8\,\text{J/K} = (1\,\text{mol})[S^o(CH_3OH)] - (1\,\text{mol})[S^o(C)] - (2\,\text{mol})[S^o(H_2)] - \left(\frac{1}{2}\,\text{mol}\right)[S^o(O_2)]$$

$$= (1\,\text{mol})[S^o(CH_3OH)] - [5.7 + 2(130.6) + \frac{1}{2}(205.0)]\,\text{J/K}$$

Al despejar $S^o(CH_3OH)$ se obtiene 239.6 J/K · mol.

16.7. Estime el punto de ebullición de PCl_3.

El punto de ebullición es la temperatura a la cual G^o para la siguiente reacción es cero.

$$PCl_3(l) \rightleftharpoons PCl_3(g)$$

La reacción no es espontánea a 25°C, ya que, de acuerdo con la tabla 16-1,

$$\Delta G^o = (1\,\text{mol})[\Delta G_f^o\,(PCl_3, g)] - (1\,\text{mol})[\Delta G_f^o\,(PCl_3, l)] = -267.8 + 272.4 = +4.6\,\text{kJ}$$

Si se supone que tanto ΔH^o como ΔS^o son independientes de la temperatura entre 25°C y el punto de ebullición, entonces la dependencia entre ΔG^o y la temperatura se indica con el factor T en la ecuación (*16-10*). Además, si se conocen ΔH^o y ΔS^o por los datos a 25°C, se puede calcular T para que satisfaga la condición de que ΔG^o sea cero.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S = 0 \qquad \text{o sea} \qquad T_{\text{b.p.}} = \frac{\Delta H^o}{\Delta S^o}$$

Ahora bien,

$$\Delta S^o = (1\,\text{mol})[S^o(g)] - (1\,\text{mol})[S^o(l)] = 311.7 - 217.1 = +94.6\,\text{J/K}$$

y de la tabla 7-1,

$$\Delta H^o = (1\,\text{mol})[\Delta H_f^o(g)] - (1\,\text{mol})[\Delta H_f^o(l)] = -287.0 - (-319.7) = +32.7\,\text{kJ}$$

Entonces, después de hacer las conversiones para que los valores tengan las mismas unidades (en este caso se opta por J y no por kJ),

$$T_{\text{b.p.}} = \frac{\Delta H^o}{\Delta S^o} = \frac{32.7 \times 10^3\,\text{J}}{94.6\,\text{J/K}} = 346\,\text{K}$$

es decir, una temperatura estimada de 73°C. El punto de ebullición observado es 75°C, muy cercano al estimado.

www.FreeLibros.com

EQUILIBRIO

16.8. Para la reacción en fase gaseosa:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

explique el efecto que tienen sobre el equilibrio: *a*) el aumento de la temperatura; *b*) el aumento de la presión; *c*) mayor concentración de Cl_2; *d*) mayor concentración de PCl_5, y *e*) la presencia de un catalizador.

a) El efecto de aumentar la temperatura es el desplazamiento del equilibrio en la dirección que absorba calor. Con la tabla 7-1 se puede determinar que la reacción directa, tal como está escrita, es endotérmica,

$$\begin{aligned}\Delta H &= (1\text{ mol})[\Delta H_f^{\circ}(PCl_3)] + (1\text{ mol})[\Delta H_f^{\circ}(Cl_2)] - (1\text{ mol})[\Delta H_f^{\circ}(PCl_5)] \\ &= -287.0 + 0 - (-374.9) = +87.9\text{ kJ}\end{aligned}$$

Entonces, al aumentar la temperatura se producirá la disociación de PCl_5.

b) Cuando se aumenta la presión de un sistema en equilibrio, el punto de equilibrio se desplaza en dirección del volumen menor. Un volumen de PCl_3 y uno de Cl_2 (2 volúmenes de gas) forman un volumen de PCl_5. El aumento de presión desplazará la reacción hacia la izquierda.

c) Al aumentar la concentración se desplazará el equilibrio en la dirección que reduzca esa concentración, para tratar de volver a establecer el equilibrio. El desplazamiento será hacia la derecha.

d) Con el mismo razonamiento que en *c*), el desplazamiento será hacia la izquierda.

e) Como los catalizadores aceleran las reacciones directa e inversa en la misma cantidad, y no favorecen alguna dirección, no hay diferencia en el estado de equilibrio.

16.9. ¿Qué condiciones se podrían sugerir para obtener amoniaco por el proceso Haber?

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H = -22\text{ kcal}$$

De acuerdo con el signo de ΔH, la reacción directa es exotérmica (produce calor), por lo que se favorece la reacción directa. Sin embargo, se puede desplazar el equilibrio hacia la derecha bajando la temperatura, pero las reacciones avanzarán con más lentitud a bajas temperaturas. Con un catalizador se podría aumentar la velocidad de la reacción, pero, por sí mismo, el catalizador no aumentaría el rendimiento de amoniaco.

Se puede desplazar la reacción hacia la derecha aumentando la concentración de N_2, de H_2 o de ambos reactivos. También sucederá un desplazamiento hacia la derecha si se elimina NH_3. Incluso se puede producir un desplazamiento hacia la derecha efectuando la reacción a alta presión (4 volúmenes en la izquierda, 2 volúmenes en la derecha). Si se tuviera que efectuar la reacción a alta presión y a alta temperatura (para aumentar la velocidad de la reacción), sería de esperarse el desplazamiento hacia la derecha.

16.10. Todos los reactivos y productos son gases.

a) Calcule ΔG° y K_p para la siguiente reacción, a 25°C:

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

b) Calcule ΔG° y K_p para la reacción inversa:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

c) Calcule ΔG° y K_p para la reacción de la parte *a*) escrita con distintos coeficientes:

$$NO_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2O_4$$

d) Repita el cálculo de la parte *a*) para una presión de estado estándar de 1 bar (un poco mayor que 1 atm). Para $NO_2(g)$, $\Delta G_f^{\circ} = 51.32$ kJ/mol, y para $N_2O_4(g)$, $\Delta G_f^{\circ} = 97.89$ kJ/mol (ambas a 1 bar).

www.FreeLibros.com

a)
$$\Delta G^{\circ} = (1\,\text{mol})[\Delta G_f^{\circ}(N_2O_4)] - (2\,\text{mol})[\Delta G_f^{\circ}(NO_2)]$$
$$= 97.82 - 2(51.30) = -4.78\,\text{kJ}$$

Ya que $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$ y reorganizando

$$\log K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{2.303RT} = \frac{4.78 \times 10^3\,\text{J}}{(2.303)(8.3145\,\text{J/K})(298.2\,\text{K})} = 0.837$$
$$Kp = 6.87$$

b)
$$\Delta G^{\circ} = (2\,\text{mol})[\Delta G_f^{\circ}(NO_2)] - (1\,\text{mol})[\Delta G_f^{\circ}(N_2O_4)]$$
$$= 2(5.30) - 97.82 = 4.78\,\text{kJ}$$

Ya que $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$ y reorganizando

$$\log K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{2.303RT} = \frac{-4.78 \times 10^3\,\text{J}}{(2.303)(8.3145\,\text{J/K})(298.2\,\text{K})} = -0.837$$
$$K_p = 0.146$$

Las partes *a*) y *b*) ilustran los requisitos generales para que ΔG de una reacción inversa sea el negativo de ΔG para la reacción directa, y que K para una reacción inversa sea el recíproco de K (es decir, 1 dividido entre K) para la reacción directa.

c)
$$\Delta G^{\circ} = \left(\frac{1}{2}\,\text{mol}\right)[\Delta G_f^{\circ}(N_2O_4)] - (1\,\text{mol})[\Delta G_f^{\circ}(NO_2)]$$
$$= \frac{1}{2}(97.82) - 51.30 = -2.39\,\text{kJ}$$

Ya que $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$ y reorganizando,

$$\log K = \frac{-\Delta G^{\circ}}{2.303RT} = \frac{2.39 \times 10^3\,\text{J}}{(2.303)(8.3145\,\text{J/K})(298.2\,\text{K})} = 0.419$$
$$K_p = 2.62$$

Las partes *a*) y *c*) ilustran el resultado general de que ΔG de una reacción con coeficientes a la mitad es igual a la mitad del valor de ΔG para los coeficientes normales. Además, K para la reacción con coeficientes a la mitad el valor de K para la reacción normal elevada a la potencia un medio (es decir, la raíz cuadrada). Observe que el valor de la siguiente relación en el equilibrio debe ser independiente de la forma en que se escriba la ecuación balanceada:

$$\frac{P(N_2O_4)}{P^2(NO_2)}$$

Toda constante de equilibrio para la reacción debe contener las dos presiones parciales exactamente en esta forma. Para la parte *a*), K es igual a esta relación. Para la parte *c*), K es igual a la raíz cuadrada de esta relación.

d)
$$\Delta G^{\circ} = (1\,\text{mol})[\Delta G_f^{\circ}(N_2O_4)] - (2\,\text{mol})[\Delta G_f^{\circ}(NO_2)]$$
$$= 97.89 - 2(51.32) = -4.75$$

www.FreeLibros.com

Ya que $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_p$ y reorganizando,

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^{\circ}}{2.303RT} = \frac{4.75 \times 10^3 \text{ J}}{(8.3145 \text{ J/K})(298.2 \text{ K})} = 1.916$$

$$K_p = 6.79$$

Como 1 atm y 1 bar son cercanos (1 atm = 1.013 bar), las diferencias son pequeñas, pero no insignificantes. También se puede calcular K_p(bar) a partir de K_p(atm) sólo convirtiendo las unidades:

$$K_p(\text{bar}) = \frac{P(\text{atm})(N_2O_4) \times 1.013}{[P(\text{atm})(NO_2) \times 1.013]^2} = \frac{K_p(\text{atm})}{1.013} = \frac{6.87}{1.013} = 6.78$$

16.11. Se calentó cierta cantidad de PCl_5 a 250°C en un recipiente de 12 L y se alcanzó el siguiente equilibrio:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

En el equilibrio, el recipiente contenía 0.21 mol de PCl_5, 0.32 mol de PCl_3 y 0.32 mol de Cl_2. *a*) Calcule la constante de equilibrio K_p para la disociación de PCl_5 a 250°C, cuando las presiones se refieren al estado estándar de 1 atm. *b*) ¿Cuál es el valor de ΔG° para la reacción? *c*) Estime ΔG° con los datos de las tablas 7-1 y 16-1, suponiendo que ΔH° y ΔS° son constantes. *d*) Calcule K_p con los datos originales utilizando unidades SI y un estado estándar de 1 bar.

a)
$$P(PCl_5) = \frac{nRT}{V} = \frac{(0.21 \text{ mol})[0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})](523 \text{ K})}{12 \text{ L}} = 0.751 \text{ atm}$$

$$P(Cl_2) = P(PCl_3) = \frac{(0.32)(0.0821)(523)}{12} = 1.145 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P(PCl_3)P(Cl_2)}{P(PCl_5)} = \frac{(1.145)(1.145)}{0.751} = 1.75$$

b)
$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K = -(8.3145 \text{ J/ K})(523 \text{ K}) \ln 1.75 = -2.4 \text{ kJ}$$

c)
$$\Delta G^{\circ}_{298} = -267.8 + 305.0 = +37.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -287.0 + 374.9 = +87.9 \text{ kJ}$$

A 298.2 K,

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S \qquad \Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T} = \frac{(78.9 - 37.2)(1\,000)}{298.2} = +170.0 \text{ J/K}$$

A 523 K,

$$\Delta G^{\circ}_{523} = 87.9 - \frac{(523)(170.0)}{1\,000} = 87.9 - 88.9 = -1.0 \text{ kJ}$$

La estimación se acerca al valor determinado experimentalmente, basado en la medición en el equilibrio. Esto es así a pesar del gran intervalo de temperaturas dentro del que se supusieron constantes ΔH° y ΔS°.

www.FreeLibros.com

d)
$$P(PCl_5) = \frac{nRT}{V} = \frac{(0.21\text{ mol})(8.3124\text{ m}^3 \cdot \text{Pa/mol} \cdot \text{K})(523\text{ K})(1\text{ bar}/10^5\text{Pa})}{(12\text{ L})(1\text{ m}^3/10^3\text{ L})} = 0.761\text{ bar}$$

$$P(Cl_2) = P(PCl_3) = \frac{(0.32)(8.3145)(535)(10^3)}{12 \times 10^5} = 1.160\text{ bar}$$

$$K_p\text{ (bar)} = \frac{(1.160)(1.160)}{0.761} = 1.77$$

16.12. Cuando se mezcla 1 mol de alcohol etílico puro con 1 mol de ácido acético a temperatura ambiente, la mezcla en equilibrio contiene $\frac{2}{3}$ de mol de éster y $\frac{2}{3}$ de mol de agua. *a*) ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio? *b*) ¿Cuál es el valor de ΔG° para la reacción? *c*) ¿Cuántos moles de éster se forman en el equilibrio cuando se mezclan 3 moles de alcohol con 1 mol de ácido? Todas las sustancias son líquidas a la temperatura de la reacción.

a) Una tabla es una forma adecuada para la contabilidad en los problemas de equilibrio. Se usa la ecuación balanceada, porque las cantidades que están en los renglones deben reflejar los coeficientes de la ecuación balanceada. El primer renglón, (1), muestra las cantidades iniciales de los materiales. El segundo renglón, (2), contiene los cambios, incluyendo los signos ($-$ para los materiales perdidos y $+$ para los que aparecen). El tercer renglón, (3), es para calcular el valor de la constante de equilibrio de la reacción.

	alcohol		**ácido**		**éster**		**agua**
	$C_2H_5OH(l)$	$+$	$CH_3COOH(l)$	$\rightleftharpoons$	$CH_3COOC_2H_5(l)$	$+$	$H_2O(l)$
(1) n inicial	1		1		0		0
(2) Cambio por la reacción	$-\frac{2}{3}$		$-\frac{2}{3}$		$+\frac{2}{3}$		$+\frac{2}{3}$
(3) n en el equilibrio	$1-\frac{2}{3}=\frac{1}{3}$		$1-\frac{2}{3}=\frac{1}{3}$		$\frac{2}{3}$		$\frac{2}{3}$

Sea v = litros de mezcla. (Como no se cuenta con información para calcular el volumen se puede tomar 1 mol/L como concentración en el estado estándar.) El cálculo de K es:

$$K = \frac{[\text{éster}][\text{agua}]}{[\text{alcohol}][\text{ácido}]} = \frac{\left(\frac{\frac{2}{3}}{v}\right)\left(\frac{\frac{2}{3}}{v}\right)}{\left(\frac{\frac{1}{3}}{v}\right)\left(\frac{\frac{1}{3}}{v}\right)} = 4$$

Observe que la concentración de agua en este experimento no es tan grande en comparación con los demás componentes de la reacción, como para que permanezca constante en las condiciones de la reacción. La concentración del agua se vuelve extremadamente grande cuando el agua es el disolvente, pero aquí no es el caso, porque los reactivos son materiales puros. Debe incluirse el agua en los cálculos de K.

b)
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -(8.3145\text{ J/K})(298.2\text{ K})[(2.303)(\log 4)] = -3.44\text{ kJ}$$

Como K es independiente de la elección de la concentración en el estado estándar (el producto de los exponentes en el numerador es igual al producto de los exponentes en el denominador), también ΔG° es independiente.

c) Sea x = cantidad de moles de alcohol que reaccionan. Observe que la cantidad de alcohol perdido durante la reacción es *igual* a la cantidad de ácido que reaccionó. Esa cantidad es *igual* a la de éster ganado y agua ganada. Tales ganancias y pérdidas están dictadas por la ecuación balanceada; en este caso la relación es 1:1:1:1.

$$C_2H_5OH(l) + CH_3COOH(l) \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5(l) + H_2O(l)$$

(1) n inicial:	3	1	0	0
(2) Cambio por la reacción:	$-x$	$-x$	$+x$	$+x$
(3) n en el equilibrio:	$3-x$	$1-x$	x	x

$$K = 4 = \frac{[\text{éster}][\text{agua}]}{[\text{alcohol}][\text{ácido}]} = \frac{\left(\frac{x}{v}\right)\left(\frac{x}{v}\right)}{\left(\frac{3-x}{v}\right)\left(\frac{1-x}{v}\right)} = \frac{x^2}{3-4x+x^2} \quad \text{o} \quad 4 = \frac{x^2}{3-4x+x^2}$$

www.FreeLibros.com

La última ecuación se transforma en $x^2 = 4(3 - 4x + x^2)$, o sea, $3x^2 - 16x + 12 = 0$. Para despejar x de esta ecuación se requiere la fórmula cuadrática:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{16 \pm \sqrt{16^2 - 4(3)(12)}}{2(3)} = \frac{16 \pm 10.6}{6} = 4.4 \quad \text{o} \quad 0.9$$

De los dos valores obtenidos con la fórmula cuadrática, sólo uno tiene significado físico y en general se puede elegir con facilidad. Tome en cuenta que el valor de x se sustituye en el tercer renglón, (3), de la tabla. Como 4.4 no se puede restar de 3 (vea la columna del alcohol) y se obtiene una cantidad que no tiene sentido, 0.9 es el valor que se debe usar. Entonces, la respuesta a la pregunta original es: 0.9 mol de éster producido.

En problemas más complejos, en especial si la ecuación a resolver rebasa las posibilidades de la fórmula cuadrática (valores al cubo o más), lo mejor será calcular las concentraciones en el equilibrio con un método de aproximaciones sucesivas. Se debe seleccionar un conjunto consistente de valores de concentración cercanos al valor que se espera obtener. Entonces se deben calcular los valores de K en forma repetida hasta llegar a un resultado que tenga la precisión suficiente.

Siempre se aconseja comprobar los cálculos. La verificación de la parte *c*) consiste en volver a sustituir en la ecuación de K.

$$K = \frac{(0.9)(0.9)}{(2.1)(0.1)} = 3.86 = 4 \qquad \text{(dentro de los límites de precisión de los cálculos)}$$

Observe que la cantidad de moles de éster formado es mayor que la cantidad de moles de éster en *a*), 0.9 en comparación con 0.67 $\left(\text{de } \frac{2}{3}\right)$. Era de esperar este resultado por la mayor concentración de alcohol, que es uno de los reactivos, que desplaza la reacción hacia la derecha. Se puede agregar más alcohol para aumentar el rendimiento de éster. Independientemente de cuál sea la cantidad de alcohol agregado, sólo se puede obtener 1 mol de éster cuando se agota el ácido (se cuenta con 1 mol). En realidad, hay buenas probabilidades de que la reacción no se efectúe como indica la ecuación (cosa frecuente en las reacciones orgánicas) y que se obtenga menos éster que el calculado. Si el alcohol y el ácido no son costosos en comparación con el éster, el rendimiento del éster se podría aumentar agregando alcohol o ácido (el menos costoso de los dos).

16.13. En una cámara de 10 L al vacío se hacen reaccionar 0.5 mol de H_2 y 0.5 mol de I_2, a 448°C.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

A la temperatura indicada y para un estado estándar de 1 mol/L, $K = 50$. *a*) ¿Cuál es la presión total inicial en la cámara y la presión en el equilibrio? *b*) ¿Cuántos moles de I_2 quedan sin reaccionar en el equilibrio? *c*) ¿Cuál es la presión parcial de cada componente en la mezcla en equilibrio?

a) Antes de que avance la reacción, la cantidad total de moléculas de gas es $0.5 + 0.5 = 1$. En el equilibrio no ha cambiado la cantidad total de moles. La presión total inicial y la presión en el equilibrio son iguales y se pueden calcular con la ley de los gases ideales.

$$P(\text{total}) = \frac{n(\text{total})RT}{V} = \frac{(1\,\text{mol})\left(0.0821\,\frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(721\,\text{K})}{10\,\text{L}} = 5.9\,\text{atm}$$

b) Sea x la cantidad de moles de yodo que reacciona.

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
(1) n inicial:	0.5		0.5		0
(2) Cambio por la reacción:	$-x$		$-x$		$+2x$
(3) n en el equilibrio:	$0.5 - x$		$0.5 - x$		$2x$

Observe que la relación de la reacción de H_2 a I_2 a HI es 1:1:2 y que se debe reflejar en la ecuación de K. Independientemente de lo completa o incompleta que llegue a ser la reacción, se forman siempre 2 moles de HI por cada mol de H_2 o de I_2 que reaccionen.

Como la cantidad de moles de reactivos gaseosos es igual a la cantidad de moles de productos gaseosos, se pueden usar moles en lugar de concentraciones (como en el problema 16-12), y $K_p = K$.

$$K_p = 50 = \frac{(2x)^2}{(0.5 - x)(0.5 - x)} \qquad \text{o} \qquad \sqrt{50} = 7.1 = \frac{2x}{0.5 - x}$$

$$2x = 7.1(0.5 - x) \qquad \text{y} \qquad x = 0.39$$

www.FreeLibros.com

El resultado se sustituye en el renglón (3), $0.5 - 0.39$, y se ve que en el equilibrio hay un exceso de 0.11 mol de I_2.

Se verifica la resolución del problema como sigue:

$$K = \frac{(2x)^2}{(0.5 - x)(0.5 - x)} = 50$$

c)
$$P(I_2) = \frac{n(I_2)}{n(\text{total})} \times (\text{presión total}) = \left(\frac{0.11}{1}\right)(5.9\,\text{atm}) = 0.65\,\text{atm}$$
$$P(H_2) = P(I_2) = 0.65\,\text{atm}$$
$$P(HI) = (\text{presión total}) - [P(H_2) + P(I_2)] = 5.9 - 1.3 = 4.6\,\text{atm}$$

o
$$P(HI) = \frac{n(HI)}{n(\text{total})} \times (\text{presión total}) = \left(\frac{0.78}{1}\right)(5.9\,\text{atm}) = 4.6\,\text{atm}$$

16.14. El ion sulfuro en disolución alcalina reacciona con azufre sólido y forma iones polisulfuro cuyas fórmulas son S_2^{2-}, S_3^{2-}, S_4^{2-}, etc. La constante de equilibrio para la formación de S_2^{2-} es 12; para S_3^{2-} es 130, y ambos se forman a partir de S y S^{2-}. ¿Cuál es la constante de equilibrio para la formación de S_3^{2-} a partir de S_2^{2-} y S?

Para evitar confusiones se identificarán las constantes de equilibrio de las diversas reacciones con subíndices. También se observa que sólo aparecen concentraciones de iones en las ecuaciones de las constantes de equilibrio, porque los sólidos (azufre en este caso) se omiten de los cálculos.

$$S + S^{2-} \rightleftharpoons S_2^{2-} \qquad K_1 = [S_2^{2-}]/[S^{2-}] = 12$$
$$2S + S^{2-} \rightleftharpoons S_3^{2-} \qquad K_2 = [S_3^{2-}]/[S^{2-}] = 130$$
$$S + S_2^{2-} \rightleftharpoons S_3^{2-} \qquad K_3 = [S_3^{2-}]/[S_2^{2-}]$$

La constante que se busca, K_3, expresa la relación de las concentraciones de S_2^{2-} y S_3^{2-} en equilibrio, en una disolución en equilibrio con azufre sólido. Esa disolución también debe contener ion sulfuro, S^{2-}, proveniente de la disociación de S_2^{2-} (la inversa de la primera reacción). Ya que están presentes las cuatro especies (S, S^{2-}, S_2^{2-} y S_3^{2-}) se deben satisfacer todos los equilibrios representados antes. Las tres relaciones de equilibrio no son independientes porque:

$$\frac{[S_3^{2-}]}{[S_2^{2-}]} = \frac{[S_3^{2-}]/[S^{2-}]}{[S_2^{2-}]/[S^{2-}]} \qquad \text{o} \qquad K_3 = \frac{K_2}{K_1} = \frac{130}{12} = 11$$

El resultado, $K_2 = K_1K_3$, es general para cualquier caso en el que una ecuación química (en este caso la segunda) se pueda escribir como la suma de otras dos ecuaciones (la primera y la tercera).

16.15. A 27°C y 1 atm, el 20% de N_2O_4 está disociado en NO_2. *a*) Calcule K_p. *b*) Calcule el porcentaje de disociación a 27°C y a la presión total de 0.10 atm. *c*) ¿Cuál es el grado de disociación en una muestra de 69 g de N_2O_4 confinada en un recipiente de 20 L a 27°C?

a) Cuando se disocia 1 mol de N_2O_4 por completo se forman 2 moles de NO_2. Como en este problema no se especifica un tamaño particular de recipiente ni determinado peso de muestra, se tiene la libertad para elegir 1 mol (92 g) como cantidad inicial de N_2O_4. Para la presión total indicada de 1 atm, la tabla para la reacción es:

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
n inicial:	1		0
Cambio por la reacción:	−0.20		+0.40
n en equilibrio:	0.80		0.40
Entonces, fracciones mol:	0.80/(0.80 + 0.40)		0.40/(0.80 + 0.40)
	0.667		0.333
y presión parcial = (fracción mol)(1 atm)	0.667 atm		0.333 atm

www.FreeLibros.com

Ya se puede calcular K_p con las presiones parciales.

$$K_p = \frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)} = \frac{(0.333)^2}{0.667} = 0.167$$

b) Sea a = fracción de N_2O_4 disociada en el equilibrio, a 0.1 atm de presión total.

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
n inicial:	1		0
Cambio por la reacción:	$-a$		$+2a$
n en equilibrio:	$1-a$		$2a$

Entonces, fracciones mol: $(1-a)/(1+a)$ $2a/(1+a)$

y presión parcial = (fracción mol)(1 atm) $((1-a)/(1+a)\times 0.1)$ atm $(2a/1+a\times 0.1)$ atm

De acuerdo con *a*), $K_p = 0.167$. Al sustituir en la ecuación queda:

$$0.167 = K_p = \frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)} = \frac{\left(\dfrac{2a}{1+a}\times 0.1\right)^2}{\dfrac{1-a}{1+a}\times 0.1} = \frac{0.4a^2}{1-a^2}$$

es decir, $0.4a^2 = 0.167(1-a^2)$. Al despejar, $a = 0.54$, que significa 54% de disociación a 27°C y 1 atm.

Observe que se disocia una fracción mayor de N_2O_4 a 0.1 atm que a 1 atm. Esto concuerda con el principio de Le Châtelier, porque la disminución de la presión favorece el lado que tiene mayor volumen (2NO y no N_2O_4).

c) Si toda la muestra fuera N_2O_4, contendría 69 g/92 g/mol = 0.75 mol. Sea a la fracción de disociación. La tabla se forma como sigue:

		$N_2O_4(g)$	$\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
n inicial:		0.75		0
Cambio por la reacción:		$-0.75a$		$+2(0.75a)$
n en el equilibrio:		$0.75-0.75a$		$2(0.75a)$
	o sea	$0.75(1-a)$		$150a$

Como se desconoce la presión total, lo más sencillo es calcular las presiones parciales directamente con la ley de Dalton (capítulo 5).

$$P(N_2O_4) = \frac{n(N_2O_4)RT}{V} = \frac{[0.75(1-a)\,\text{mol}]\left(0.0821\,\dfrac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{k}}\right)(300\,\text{K})}{20\,\text{L}} = 0.92(1-a)\,\text{atm}$$

$$P(NO_2) = \frac{n(NO_2)RT}{V} = \frac{1.50a}{0.75(1-a)}[0.92(1-a)\,\text{atm}] = 1.84a\,\text{atm}$$

Entonces

$$0.167 = K_p = \frac{P(NO_2)^2}{P(N_2O_4)} = \frac{(1.84a)^2}{0.92(1-a)} = \frac{3.68a^2}{1-a}$$

o bien

$$3.68a^2 + 0.167a - 0.167 = 0$$

Se requiere la fórmula cuadrática para despejar a.

$$a = \frac{-0.167 \pm \sqrt{(0.167)^2 + 4(0.167(3.68))}}{2(3.68)} = \frac{-0.167 \pm 1.577}{7.36} = -0.24 \text{ o } +0.19$$

Se descarta la cantidad negativa (¿materia negativa?… ¡probablemente no!). El grado de disociación es 19%.

www.FreeLibros.com

16.16. *a*) ¿En qué condiciones el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ será eflorescente a 25°C? *b*) ¿Qué tan buen agente desecante es el $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ a la misma temperatura? La reacción es:

$$CuSO_4 \cdot 5H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) + 2H_2O(g)$$

$K_p = 1.086 \times 10^{-4}$ a 25°C. La presión de vapor de agua a 25°C es 23.8 torr.

a) Una sal *eflorescente* es la que pierde agua hacia la atmósfera. Eso sucede cuando la presión de vapor del agua en equilibrio con la sal es mayor que la presión de vapor del agua en la atmósfera. El mecanismo por el cual el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ podría eflorecerse sería que la sal perdiera dos moléculas de agua y formara al mismo tiempo una unidad fórmula de $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ por cada unidad fórmula de la sal original que se disocie. Entonces, se aplicaría la ecuación anterior de equilibrio, porque estarían presentes los tres componentes.

Como $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ son sólidos,

$$K_p = P(H_2O)^2 = 1.086 \times 10^{-4}$$

Se obtiene la raíz cuadrada de ambos lados:

$$P(H_2O) = 1.042 \times 10^{-2}\ \text{atm}$$

donde $P(H_2O)$ es la presión parcial del vapor de agua (en relación con la presión del estado estándar, de 1 atm) en equilibrio con los dos sólidos. Es necesaria la conversión a torr, para la comparación:

$$(1.042 \times 10^{-2}\ \text{atm})(760\ \text{torr/atm}) = 7.92\ \text{torr}$$

Como el valor de $P(H_2O)$ de 7.92 es menor que la presión de vapor del agua a la misma temperatura (23.8 torr), el $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ no siempre presentará eflorescencia. Sólo podrá eflorecerse en un día seco, cuando la presión parcial del agua en el aire sea menor que 7.92 torr. Eso sucederá cuando la humedad relativa sea menor que

$$\frac{7.92\ \text{torr}}{23.8\ \text{torr}} = 0.33 \qquad \text{es decir } 33.3\%$$

b) El $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ podría funcionar como agente desecante reaccionando con dos moléculas de agua para formar $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. De acuerdo con la presión parcial del agua en el equilibrio descrita antes, el $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ no puede absorber agua del aire a menos de la presión parcial de 7.92 torr. Hay muchos otros agentes desecantes que pueden reducir la presión parcial del agua a menos de 7.92 torr (problema 16.44).

Para determinar las condiciones en las cuales puede eflorecerse el $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ habría que conocer la constante de equilibrio de otra reacción. La reacción siguiente describe la deshidratación del $CuSO_4 \cdot 3H_2O$.

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O(s) \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O(s) + 2H_2O(g)$$

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

Se deben utilizar las tablas 7-1 y 16-1 para resolver los siguientes problemas. Los datos de las tablas se basan en mediciones experimentales y están sujetos a revaluaciones. Eso quiere decir que las tablas en otros libros pueden contener algunos datos que no concuerdan con los de este libro. Sin embargo, los problemas aquí se formularon para las tablas 7-1 y 16-1, y los resultados se calcularon a partir de ellas.

TERMODINÁMICA

16.17. Calcule S^o a 25°C para PCl_5.

Resp. 364 J/K · mol

16.18. Calcule ΔH_f^o para $Cl_2O(g)$ a 25°C.

Resp. 80.2 kJ/mol

www.FreeLibros.com

16.19. Calcule la temperatura del cambio de fase para la conversión de estaño gris a estaño blanco, a una atmósfera, usando los datos termodinámicos de la tabla 16-1.

Resp. 9°C (el valor observado es 13°C)

16.20. Para la producción del gas pobre: C(*s,* grafito) + $H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$. *a*) ¿Cuál es el valor de ΔG^o para esta reacción a 25°C? *b*) Calcule la temperatura a la que $\Delta G^o = 0$.

Resp. *a*) 91.44 kJ; *b*) 982 K. La extrapolación para llegar a este resultado es de tal magnitud que cabe esperar un error apreciable. El valor experimental es 947 K, no tan alejado de la estimación.

16.21. El valor de ΔG_f^o para la formación de HI(g) a partir de sus elementos en estado gaseoso es -10.10 kJ/mol a 500 K. Cuando la presión parcial del HI es 10 atm y la del I_2 es 0.001 atm, ¿cuál debe ser la presión parcial del hidrógeno para reducir a 0 la magnitud de ΔG a esta temperatura?

Resp. 7.8×10^2 atm

16.22. ¿En qué condiciones podría ser espontánea la descomposición de $Ag_2O(s)$ en Ag(s) y $O_2(g)$ a 25°C?

Resp. La presión parcial del oxígeno debe ser menor que 0.090 torr.

16.23. El valor de S^o para la plata es 42.72 J/K · mol. *a*) Estime la temperatura mínima para que la descomposición del $Ag_2O(s)$ sea espontánea (vea el problema 16.22) cuando la presión del oxígeno es 1.00 atm. *b*) Estime la temperatura cuando la presión parcial del oxígeno es 0.21 atm.

Resp. *a*) 466 K; *b*) 425 K

16.24. El efecto de cambiar el estado estándar de 1 atm a 1 bar es el aumento de las entropías molares, S^o, de todas las sustancias gaseosas en 0.109 J/k · mol a 298.2 K. Convierta ΔH_f^o de: *a*) $CH_3OH(l)$; *b*) $CH_3OH(g)$; *c*) $H_2O(l)$, y *d*) Sn(*s,* gris), en el estado estándar de 1 bar. Suponga que dentro de la precisión de las tablas en este texto, ΔH_f^o de todas las sustancias no varía debido a este pequeño cambio de estado estándar.

Resp. *a*) –166.28 kJ/mol; *b*) –161.95 kJ/mol; *c*) –237.14 kJ/mol; *d*) 0.12 kJ/mol

16.25. Si $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, indique qué efecto tendría, sobre el equilibrio de la reacción, *a*) aumento en la temperatura; *b*) disminución de la presión; *c*) mayor concentración de O_2; *d*) menor concentración de N_2; *e*) mayor concentración de NO; *f*) la presencia de un catalizador.

Resp. Se favorece: *a*) la reacción directa; *b*) ninguna reacción; *c*) la reacción directa; *d*) la reacción inversa; *e*) la reacción inversa; *f*) ninguna reacción.

16.26. Determine el efecto, sobre los siguientes equilibrios de reacción, de: *a*) aumento en la temperatura; *b*) aumento de la presión:

1. $CO(g) + H_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$
2. $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$
3. $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
4. $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g)$
5. $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$
6. $CO(g) + 2H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(g)$
7. $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$
8. $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO(g)$
9. $4HCl(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + 2Cl_2(g)$
10. C(*s,* diamante) $\rightleftharpoons$ C(*s,* grafito)*

Resp. F = se favorece la reacción directa; B = se favorece la reacción inversa.

1. a) B, *b*) ninguna *2. a*) B, *b*) F *3. a*) F, *b*) B *4. a*) F, *b*) B
5. a) B, *b*) B *6. a*) B, *b*) F *7. a*) F, *b*) B *8. a*) F, *b*) B
9. a) B, *b*) F *10. a*) B, *b*) B

16.27. Suponiendo que ΔH^o y ΔS^o permanezcan constantes, deduzca una ecuación que relacione K_1, a la temperatura T_1, con K_2, a la temperatura T_2, partiendo de la ecuación (*16-11*).

Resp. $\ln(K_2/K_1) = (\Delta H^o/R)(T_2 - T_1)/T_2T_1$

16.28. Para la reacción de neutralización:

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons H_2O(l)$$

*Este equilibrio sólo puede existir en condiciones muy especiales. Densidad del diamante = 3.5; densidad del grafito = 2.3 g/cm^3.

www.FreeLibros.com

El valor de ΔH^{o} es -55.8 kJ. Para la ionización del agua, que es la reacción inversa de la anterior, la constante de equilibrio a 25°C es $K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$. Es una constante muy importante (¡**memorícela**!) que aparecerá en todo el capítulo 17. Con el resultado del problema 16.27, calcule K_w a: *a*) 37°C, temperatura corporal humana, y *b*) 50°C.

Resp. *a*) 2.4×10^{-14}; *b*) 5.7×10^{-14}

EQUILIBRIO

16.29. Cuando se disuelve α-D-glucosa en agua, sufre una conversión parcial a β-D-glucosa, un azúcar de la misma masa molecular pero con propiedades físicas un poco distintas. A 25°C, esta conversión, llamada *mutarrotación*, se detiene cuando 63.6% de la glucosa está en la forma β. Suponiendo que se haya alcanzado el equilibrio, calcule K y ΔG^{o} para la reacción α-D-glucosa $\rightleftharpoons$ β-D-glucosa a 25°C.

Resp. 1.75; -1.38 kJ

16.30. La constante de equilibrio para la reacción H_3BO_3 + glicerina $\rightleftharpoons$ (H_3BO_3 glicerina) es 0.09. ¿Cuánta glicerina se debe agregar por litro de disolución de H_3BO_3 0.10 molar, para convertir 60% del H_3BO_3 en el complejo ácido bórico-glicerina?

Resp. 1.7 mol

16.31. El equilibrio

$$p\text{-xiloquinona} + \text{blanco de metileno} \rightleftharpoons p\text{-xilohidroquinona} + \text{azul de metileno}$$

se puede estudiar adecuadamente observando la diferencia de colores entre el azul de metileno y el blanco de metileno. Se adicionó 1 mmol de azul de metileno a un litro de disolución de *p*-xilohidroquinona 0.24 M y *p*-xiloquinona 0.0120 M. Se encontró que 4% del azul de metileno adicionado se redujo a blanco de metileno. ¿Cuál es la constante de equilibrio para la reacción? *Nota:* la ecuación está balanceada con 1 mol de cada una de las cuatro sustancias.

Resp. 4.8×10^{2}

16.32. Cuando se calienta SO_3 a alta temperatura se descompone según:

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$$

Se introdujo una muestra de SO_3 puro en un gran cilindro equipado con un pistón y se calentó a una temperatura alta, *T*. La relación de SO_2:SO_3 en equilibrio fue 0.152 y la presión total fue 2.73 atm. Si se presiona el pistón para disminuir el volumen a la mitad, ¿cuál será la presión nueva? (*Nota:* debido al grado de las ecuaciones que se manejan se llega con más facilidad a la resolución del problema mediante aproximaciones sucesivas.)

Resp. 5.40 atm

16.33. Para el equilibrio que se describió en el problema anterior, en lugar de presionar el pistón, se inyecta una cantidad de $SO_3(g)$ igual a la que ya está presente. Con esta adición, la concentración de SO_3 aumenta momentáneamente al doble. *a*) ¿Cuál es la nueva presión de SO_3 cuando se restablece el equilibrio sin que cambie la temperatura? *b*) ¿Cuál es la relación de la presión en el equilibrio y la presión momentánea cuando se hizo la inyección (antes de la reacción)? *c*) Calcule una relación similar para el SO_2.

Resp. *a*) 4.26 atm; *b*) 0.96; *c*) 1.54

16.34. Una disolución saturada de yodo en agua contiene 0.33 g de I_2 por litro. En una disolución de KI se puede disolver más yodo, debido al siguiente equilibrio:

$$I_2(ac) + I^-(ac) \rightleftharpoons I_3^-(ac)$$

En realidad, una disolución de KI 0.100 M (0.100 M de I^-) disuelve 12.5 g de yodo por litro y la mayor parte del mismo se convierte en I_3^-. *a*) Suponiendo que la concentración de I_2 en todas las disoluciones saturadas sea la misma, calcule la constante de equilibrio para la reacción anterior, con disoluciones 1 molares como estados estándar. *b*) ¿Qué efecto tiene adicionar agua a una disolución saturada de I_2 en la disolución de KI?

Resp. *a*) 7.1×10^{2}; *b*) se favorece la reacción inversa.

www.FreeLibros.com

16.35. Considere la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$. Cuando se calientan 46 g de I_2 con 1.00 g de H_2 a 470°C, la mezcla en equilibrio contiene 1.90 g de I_2. *a*) ¿Cuántos moles de cada gas están presentes en el equilibrio? *b*) Calcule la constante de equilibrio.

Resp. *a*) 0.0075 mol de I_2, 0.32 mol de H_2, 0.35 mol de HI; *b*) $K = 50$

16.36. Se calientan, a 470°C, exactamente 1 mol de H_2 y 1 mol de I_2 en una cámara de 30 L donde antes se había hecho vacío. Utilice el valor de K del problema 16.35 para determinar: *a*) cuántos moles de cada gas están presentes en el equilibrio; *b*) la presión total en la cámara; *c*) las presiones parciales de I_2 y de HI en el equilibrio. *d*) Si se introduce un mol más de H_2 en el sistema en equilibrio, ¿cuántos moles del yodo original quedan sin reaccionar?

Resp. *a*) 0.22 mol; *b*) 4.1 atm; *c*) $P(H_2) = P(I_2) = 0.45$ atm, $P(HI) = 3.2$ atm; *d*) 0.065 mol

16.37. Para la reacción $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$, calcule la cantidad de moles de Cl_2 presentes en el equilibrio, cuando se calienta 1 mol de PCl_5 a 250°C en un recipiente de 10 L. A 250°C, $K = 0.041$ para esta disociación, basada en el estado estándar de 1 mol/L.

Resp. 0.47 mol

16.38. Se introduce PCl_5 en una cámara evacuada y llega al equilibrio (vea el problema 16.37) a 250°C y 2.00 atm. El gas en equilibrio contiene 40.7% de Cl_2 en volumen.

*a*1) ¿Cuáles son las presiones parciales de los componentes gaseosos en equilibrio?

*a*2) Con estos datos, calcule K_p a 250°C con base en el estado estándar de 1 atm para la reacción del problema 16.37.

Si aumenta el volumen de la mezcla gaseosa de modo que esté a 0.200 atm a 250°C, calcule:

*b*1) El porcentaje de PCl_5 disociado en el equilibrio.

*b*2) El porcentaje, en volumen, de Cl_2 en el equilibrio.

*b*3) La presión parcial de Cl_2 en el equilibrio.

Resp. *a*1) $P(Cl_2) = P(PCl_3) = 0.814$ atm, $P(PCl_5) = 0.372$ atm; *a*2) 1.78 *b*1) 94.8%; *b*2) 48.7%; *b*3) 0.0974 atm

16.39. A 46°C, el valor de K_p para $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$ es 0.67 a 1 bar. *a*) Calcule el porcentaje de disociación de N_2O_4 a 46°C y una presión total de 0.507 bar. *b*) ¿Cuáles son las presiones parciales de N_2O_4 y NO_2 en el equilibrio?

Resp. *a*) 50%; *b*) $P(N_2O_4) = 0.17$ bar, $P(NO_2) = 0.34$ bar

16.40. Considere la reacción $2NOBr(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Br_2(g)$. Si el bromuro de nitrosilo, NOBr, está disociado 34% a 25°C y a una presión total de 0.25 bar, calcule K_p para la disociación a esa temperatura, con base en el estado estándar a 1 bar.

Resp. 1.0×10^{-2}

16.41. A 986°C, la constante de equilibrio para la reacción siguiente es 0.63:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

Se deja que una mezcla de 1 mol de vapor de agua y 3 moles de CO alcancen el equilibrio a una presión total de 2 atm. *a*) ¿Cuántos moles de H_2 están presentes en el equilibrio? *b*) ¿Cuáles son las presiones parciales de los gases en el equilibrio?

Resp. *a*) 0.68 mol; *b*) $P(CO) = 1.16$ atm, $P(H_2O) = 0.16$ atm, $P(CO_2) = P(H_2) = 0.34$ atm

16.42. Para la reacción $SnO_2(s) + 2H_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g, \text{vapor de agua}) + Sn(l)$:

a) Calcule K_p a 900 K; la mezcla de vaporde agua-hidrógeno en el equilibrio tenía 45% de H_2 en volumen.

b) Calcule K_p a 1 100 K; la mezcla de vapor de agua-hidrógeno en el equilibrio tenía 24% de H_2 en volumen.

c) ¿Recomendaría usted mayor o menor temperatura para que la reducción del estaño fuera más eficiente?

Resp. *a*) 1.5; *b*) 10; *c*) mayor

www.FreeLibros.com

16.43. La obtención de cal viva a partir de caliza es $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$. Con experimentos efectuados entre 850°C y 950°C se obtuvo un conjunto de valores de K_p que se ajustaban a una ecuación *definida empíricamente* (resultante de los experimentos):

$$\log K = 7.282 - \frac{8\,500}{T}$$

donde T es la temperatura absoluta. Si la reacción se efectúa en aire estancado, ¿qué temperatura se determina con esta ecuación para que la descomposición de la caliza sea completa? Se supone que en el aire estancado es necesario que la presión del CO_2 llegue a 1 atm para asegurar su eliminación continua del producto.

Resp. 894°C

16.44. Con frecuencia, el contenido de humedad de los gases se expresa con el término de *punto de rocío*, la temperatura a la que debe enfriarse el gas para que se sature con vapor de agua. A esa temperatura se depositará agua (líquida o sólida, dependiendo de la temperatura ambiente) sobre una superficie sólida.

La eficiencia del $CaCl_2$ como agente desecante se determinó con un experimento de punto de rocío. Se hizo pasar lentamente aire a 0°C sobre grandes charolas que contenían $CaCl_2$. A continuación el aire se hizo pasar a través de un recipiente de vidrio con una barra de cobre. La barra se enfrió sumergiendo la parte externa en un baño de hielo seco. Se midió la temperatura de la barra dentro del recipiente de vidrio mediante un termopar. Al enfriar lentamente la barra, la temperatura a la que se depositaron los primeros cristales de escarcha fue −43°C. La presión de vapor del hielo a esta temperatura es 0.07 torr. Suponiendo que el $CaCl_2$ debe sus propiedades *desecantes* (eliminación de agua de una mezcla de gases) a la formación de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, calcule K_p a 0°C para la reacción:

$$CaCl_2 \cdot 2H_2O(s) \rightleftharpoons CaCl_2(s) + 2H_2O(g)$$

Resp. 8×10^{-9}

16.45. A temperaturas elevadas, los siguientes equilibrios se producen a partir de las reacciones de una mezcla de carbono, oxígeno y sus compuestos:

$$\begin{aligned} C(s) + O_2(g) &\rightleftharpoons CO_2(g) \qquad K_1 \\ 2C(s) + O_2(g) &\rightleftharpoons 2CO(g) \qquad K_2 \\ C(s) + CO_2(g) &\rightleftharpoons 2CO(g) \qquad K_3 \\ 2CO(g) + O_2(g) &\rightleftharpoons 2CO_2(g) \qquad K_4 \end{aligned}$$

Si fuera posible medir K_1 y K_2 en forma independiente, ¿cómo se podrían calcular K_3 y K_4?

Resp. $K_3 = K_2/K_1$ y $K_4 = K_1/K_3 = K_1^2/K_2$

16.46. Examine la siguiente reacción para la formación de urea, $CO(NH_2)_2$: $CO_2(g) + 2NH_3(g) \rightleftharpoons CO(NH_2)_2(s) + H_2O(g)$. El valor de ΔG_f° para la urea es −197.2 kJ/mol. (Para el NH_3, $\Delta G_f^\circ = -16.7$; vea las demás en la tabla 16-1.) *a*) Calcule ΔG para la reacción. *b*) ¿Es espontánea la dirección de la reacción tal como está presentada?

Resp. *a*) $\Delta G = +2.03$ kJ; *b*) No. ΔG es negativa para una reacción espontánea.

www.FreeLibros.com

ÁCIDOS Y BASES 17

Los principios generales del equilibrio químico (capítulo 16) se aplican a reacciones entre moléculas neutras y a reacciones entre iones. Los equilibrios químicos tienen relevancia especial no sólo porque se aprovechan en los procesos industriales, sino también porque muchas de las reacciones en los seres vivos son reacciones en equilibrio. Como en el capítulo 16, las concentraciones se expresarán en mol/L y se manejarán en las ecuaciones matemáticas presentando la sustancia entre corchetes. Además, estos capítulos se dedican a la descripción de disoluciones acuosas. En otras palabras, si no se dice nada del disolvente, se debe suponer que es agua.

ÁCIDOS Y BASES

Concepto de Arrhenius

De acuerdo con la definición clásica, formulada por Arrhenius, un *ácido* es una sustancia que puede formar H^+ en disolución acuosa. Los *ácidos fuertes* son los que se ionizan totalmente en el agua, como el $HClO_4$ y el HNO_3. Estos ácidos se ionizan de la siguiente manera:

$$HClO_4 \rightarrow H^+ + ClO_4^- \qquad \text{y} \qquad HNO_3 \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

Los *ácidos débiles* son los que no se ionizan por completo, y la disociación de esos ácidos es una reacción de equilibrio. Un par de ejemplos son CH_3CO_2H y HNO_2.

$$CH_3CO_2H \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^- \qquad \text{y} \qquad HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$$

Se pueden calcular las constantes de equilibrio. Como la sustancia de la izquierda en la reacción es un ácido y se comporta como tal por liberar H^+, a la constante de equilibrio se le asigna un símbolo especial, K_a. Para el ácido acético, la K_a se calcula con:

$$CH_3CO_2H \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^- \qquad K_a = \frac{[H^+][C_2H_3O_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \qquad (17\text{-}1)$$

Observe que la ecuación de K_a se plantea de la misma manera que las ecuaciones de K del capítulo 16: *K_a es el producto de las concentraciones de los productos dividido entre el producto de las concentraciones de los reactivos*, como en la ecuación (*17-1*) anterior. Como en el caso de cualquier K, en su ecuación no se incluyen los sólidos ni los líquidos puros (incluyendo el agua líquida, que es el disolvente en estas disoluciones).

Las *bases* son las sustancias que se ionizan en agua y liberan iones OH^-. El NaOH es una *base fuerte* y se ioniza totalmente en agua formando iones Na^+ y OH^-. Sin embargo, hasta las bases de hidróxido que no se disuelven bien,

www.FreeLibros.com

como $Ca(OH)_2$, se ionizan por completo en la parte que se disuelve. Una *base débil* es la que no se ioniza por completo. Como en el caso de los ácidos se puede calcular una K, que se llama K_b [la K para una base, como en la ecuación (*17-4*) más adelante].

Un caso interesante se presenta cuando se disuelve amoniaco, NH_3, en agua: aparecen iones hidróxido, OH^-, en la disolución y su concentración se puede medir. La implicación es que se forma NH_4OH y después se ioniza para formar iones amonio e hidróxido. Esto es lógico, pero nunca se ha detectado NH_4OH en una disolución acuosa. Como la concentración de OH^- es sólo un porcentaje pequeño de la concentración de amoniaco se considera que el NH_3 es una base débil.

Concepto de Brönsted-Lowry

En la definición de Brönsted-Lowry de un ácido se toma en cuenta la naturaleza del disolvente. Aunque el agua no se ioniza bien, sí lo hace en pequeña cantidad. El resultado es la aparición de iones H^+ y OH^- en una ecuación de equilibrio, que es:

$$HOH \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Algo notable en esta reacción es la producción de iones H^+; el criterio de Brönsted-Lowry considera que es la aparición de un *protón* del *ácido*. Un ácido de Brönsted-Lowry es un donador de protones. Observe que el ion hidrógeno es un protón, un núcleo de hidrógeno sin el electrón que tiene el átomo. Entonces, un ácido de Brönsted-Lowry debe contener hidrógenos. Naturalmente, si el disolvente no fuera agua, esta afirmación no sería válida, porque el catión liberado podría ser distinto al ion hidrógeno; pero podría haber otros iones que tuvieram la misma función (el amoniaco líquido se autoioniza, problema 17.3).

La *base* en el concepto de Brönsted-Lowry es cualquier sustancia que pueda aceptar un protón; incluso puede ser el disolvente. Una base de Brönsted-Lowry tiene un par de electrones (un par sin compartir) que acepta al protón. Lo que se debe subrayar aquí es que el protón interviene tanto en la definición de un ácido (*dona un protón*) como en la de una base (*acepta un protón*).

El concepto de Brönsted-Lowry examina la reacción en el equilibrio y vincula el ácido en el lado izquierdo con una base en el lado derecho; se llama un *par conjugado ácido-base* o, más sencillo, un *par conjugado*. Suponga que se examinara la reacción de un ácido con un compuesto en equilibrio con el anión del ácido y con los productos, como:

$$\mathbf{HA} + B \rightleftharpoons \mathbf{A}^- + BH^+ \qquad (17\text{-}2)$$

El par conjugado consiste en el ácido HA en el lado izquierdo y A^- en el lado derecho (indicados en **negritas**). A^- es el resultado de la pérdida del protón (H^+) por parte del ácido. La relación se puede leer como "A^- es la base conjugada del ácido HA". A^- es una base, porque en la reacción inversa (leyendo de derecha a izquierda) acepta un protón (H^+) y se convierte en el compuesto inicial, HA.

El compuesto B es una base porque acepta el protón, mientras que BH^+ es un ácido, porque si la reacción se lee de derecha a izquierda, cede el protón (H^+). Entonces, la relación se puede leer como "B es la base conjugada del ácido BH^+."

Observe que HA y B no necesariamente son neutros. Podrían ser iones capaces de actuar como ácido o como base. Es una de las características del concepto de Brönsted-Lowry que amplía las definiciones de ácidos y bases, respecto al concepto de Arrhenius; hay muchas más sustancias que se pueden comportar como ácidos o bases. Además, la ecuación se puede escribir con el disolvente, en este caso el agua, y la K_a asociada.

$$CH_3CO_2H(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + C_2H_3O_2^-(ac) \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][C_2H_3O_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \qquad (17\text{-}3)$$

Observe que no se incluye el agua en la ecuación de K_a; es un líquido puro, que se omite, como se indicó en el capítulo 16.

En forma parecida a la ecuación (*17-3*) se puede describir la ionización del amoniaco, una base débil, con su K_b:

$$NH_3(ac) + H_2O(l) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \qquad (17\text{-}4)$$

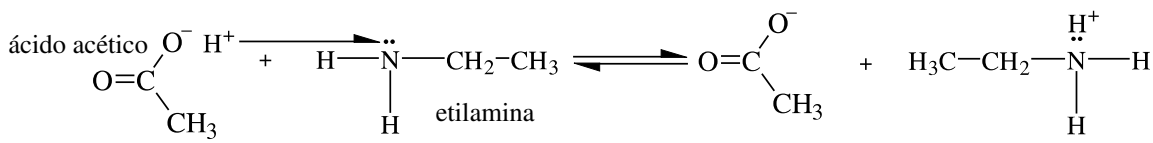
www.FreeLibros.com

El agua puede actuar como un ácido o como una base, según las circunstancias. La capacidad para actuar como ácido o como base se indica diciendo que el agua es un *anfótero*. El agua se comporta como base en la ecuación (*17-3*) y como ácido en la ecuación (*17-4*). Observe que el H^+ individual (un protón) se convierte en el *ion hidronio*, H_3O^+, que es un protón hidratado (H_3O^+ es $H^+ + H_2O$) porque el protón individual en realidad no existe en disolución. Cuando se escribe la ecuación de la constante de equilibrio para un equilibrio acuoso se puede usar el ion hidrógeno, H^+, o la forma hidratada, H_3O^+. Aunque el protón está hidratado en una disolución acuosa (igual que el hidróxido), el uso de H^+ o de H_3O^+ depende de la persona que resuelva el problema, y del problema mismo. Es común omitir el agua en ambos lados de la ecuación, para mantener visualmente simple el planteamiento del problema. Mientras que el agua esté en su estado estándar (líquido), no se incluye en la ecuación de K y, en consecuencia, no es necesaria en la ecuación química.

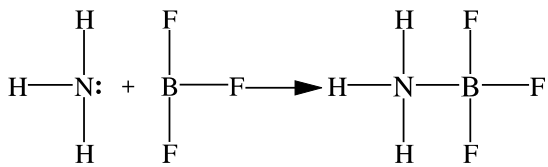
La fuerza de los ácidos se puede comparar en función de su valor de K_a: cuanto más fuerte sea el ácido, mayor es su valor de K_a. Esta afirmación también se aplica a las bases y su valor de K_b: cuanto mayor sea el valor de K_b, más fuerte será la base. También, la fuerza de los ácidos y las bases se debe a la magnitud de su valor de K respectivas en disolventes diferentes al agua. Por ejemplo, el HNO_3 es un ácido fuerte en agua y es un ácido débil en etanol; en etanol, el valor de K_a es mucho menor que en agua.

Concepto de Lewis

Los ácidos y las bases, de acuerdo con el concepto de Lewis, presentan una imagen todavía más general que los dos conceptos anteriores. El *ácido* de Lewis es una estructura que tiene afinidad por pares de electrones, y puede aceptar un par de electrones, compartiéndolos. Una *base* de Lewis es una estructura que proporciona el par de electrones. Observe el uso de la palabra *estructura*; quiere decir que el ácido o la base de Lewis no necesariamente debe ser un compuesto. En realidad, en el concepto de Lewis se pueden manejar partes de un compuesto. Un ejemplo de una parte de un compuesto es el grupo amino, $-NH_2$, que se incluye como la parte "amino" de los aminoácidos. El nitrógeno tiene un par de electrones no compartido, que puede compartir, lo que hace que el grupo amino sea una base. Además, por definición, el ion hidrógeno es el ácido, y no la molécula de ácido acético.



Otros ácidos de Lewis pueden ser los iones de los metales de transición, que pueden reaccionar con ligantes (bases) y formar complejos. Otras sustancias, a las que les faltan electrones, como el BF_3, pueden reaccionar con una base como NH_3 para formar compuestos, como el siguiente:



IONIZACIÓN DEL AGUA

Como el agua es *anfiprótica* (puede comportarse como un ácido y liberar H^+, y como una base liberando OH^-), toda disolución acuosa se caracteriza por su *autoionización*, el proceso en el que una molécula de H_2O transfiere un protón a otra molécula de agua. Siempre se produce la autoionización del agua, haya o no otros ácidos o bases en disolución. A la reacción siguiente se le asigna una K especial:

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad K_w = [H^+][OH^-] \tag{17-5}$$

www.FreeLibros.com

Éste es un ejemplo de una reacción en la que se opta por escribir H^+ y no H_3O^+, que también se puede aceptar. Como se mencionó antes, como el agua es el disolvente, se sabe que todos los iones están hidratados y se puede suponer que eso es cierto al escribir la forma más sencilla del ion (H^+ en lugar de H_3O^+). Además, aunque se incluye el agua en la ecuación escrita, *no* se incluye en la ecuación de K_w por ser un líquido puro. En los problemas de este libro las concentraciones de los no electrólitos no exceden de 1 M y las concentraciones de los electrólitos no son mayores de 0.1 M. Para las disoluciones que contienen mayores concentraciones de iones, se aplican las mismas leyes de equilibrio si se hace la corrección adecuada por las interacciones eléctricas entre los iones pero esto no se describirá en la presente obra. En su lugar, se han seleccionado los ejemplos para los cuales las soluciones numéricas deben ser correctas dentro de un margen de 10%, aun sin aplicar las correcciones por las interacciones eléctricas.

A 25°C, $K_w = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$; este valor debe memorizarse (otro factor relacionado con el agua). En el agua pura (*sin* solutos), las concentraciones de H^+ y de OH^- deben ser iguales. Por consiguiente, a 25°C,

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1.00 \times 10^{-14}} = 1.00 \times 10^{-7}\text{M}$$

Se puede definir una *disolución neutra* como aquella en la que $[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$. El valor de K_w varía con la temperatura; por ejemplo, a 0°C, $K_w = 0.34 \times 10^{-7}$; sin embargo, la mayor parte de los problemas se refieren a 25°C o se suponen 25°C cuando no se especifica la temperatura.

Una *disolución ácida* es aquella en la que $[H^+]$ es mayor que 10^{-7} M. Una *disolución básica* es aquella en la que $[H^+]$ es menor que 10^{-7} M. Si se tiene una concentración de ion hidrógeno menor que 10^{-7} significa que la concentración del ion hidróxido es mayor que 10^{-7} M. Es importante tomar en cuenta que *a medida que disminuye la concentración del ion hidrógeno, aumenta la concentración del ion hidróxido* y, naturalmente, lo inverso es cierto.

La acidez o la *alcalinidad* (grado de basicidad) de una disolución se expresa con frecuencia con el *pH*, que se define como:

$$\text{pH} = -\log [H^+] \qquad \text{o} \qquad [H^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Aquí se preferirá la definición del lado izquierdo, $\text{pH} = -\log[H^+]$. De igual modo, se puede definir que:

$$\text{pOH} = -\log[OH^-]$$

Si se calcula el logaritmo negativo de ambos lados de la ecuación (*17-5*) se ve que las dos medidas se relacionan con:

$$\text{pH} + \text{pOH} = -\log K_w = 14.00 \qquad (\text{a } 25^\circ\text{C}) \qquad (17\text{-}6)$$

Nota: Estas notaciones se entienden mejor si se considera que *p* representa "logaritmo negativo" de lo que sea que siga. La variable que siga puede ser $[H^+]$, $[OH^-]$, o hasta *K*, como se verá en breve.

En la tabla 17-1 se resumen las escalas de pH y pOH a 25°C.

El valor de pK_a es una forma conveniente de expresión de la fuerza ácida (pK_b de una base). Se define pK_a como $-\log K_a$. Un ejemplo es un ácido con una constante de ionización de 10^{-4}; su valor de pK_a es 4. De igual modo, $pK_b = -\log K_b$ para las bases.

Tabla 17-1

$[H^+]$		$[OH^-]$	pH	pOH	Comentario
1	$= 10^0$	10^{-14}	0	14	Fuertemente ácida
0.1	$= 10^{-1}$	10^{-13}	1	13	
0.001	$= 10^{-3}$	10^{-11}	3	11	
0.00001	$= 10^{-5}$	10^{-9}	5	9	Débilmente ácida
0.0000001	$= 10^{-7}$	10^{-7}	7	7	Neutra
0.000000001	$= 10^{-9}$	10^{-5}	9	5	Débilmente básica*
0.00000000001	$= 10^{-11}$	10^{-3}	11	3	
0.0000000000001	$= 10^{-13}$	10^{-1}	13	1	
0.00000000000001	$= 10^{-14}$	10^0	14	0	Fuertemente básica

**Básica* y *alcalina* son términos con el mismo significado.

Nota: Una incertidumbre de $[H^+]$ de +10% corresponde a una incertidumbre de 0.04 unidades de pH.

www.FreeLibros.com

HIDRÓLISIS

Una sal que contiene al menos un ion que sea el conjugado de un ácido débil o de una base débil participa en una reacción ácido-base con agua. Examine el CH_3CO_2Na, una sal obtenida por la reacción de una base fuerte, NaOH, con un ácido débil, CH_3CO_2H. El ion acetato, en el acetato de sodio, es la base conjugada del ácido acético, un ácido débil. El ion acetato es una base y puede aceptar un protón de un ácido o del disolvente (agua):

$$CH_3CO_2^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2H + OH^- \qquad K_b = \frac{[CH_3CO_2H][OH^-]}{[CH_3CO_2^-]} \tag{17-7}$$

A la reacción anterior se le llama *hidrólisis* (literalmente, *descomposición por medio del agua*). El resultado de este proceso es la formación de una disolución de acetato de sodio en agua, que es básica, porque se produce un exceso de OH^-; el OH^- liberado en la reacción anterior se adiciona al agua pura (neutra). Observe que la reacción (*17-5*) es la suma de las reacciones (*17-3*) y (*17-7*). Entonces, las constantes de equilibrio para estas tres reacciones deben relacionarse como sigue (vea el problema 16.14):

$$K_w = K_a K_b \qquad \text{se reorganiza en la forma} \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} \tag{17-8}$$

Una ecuación del tipo de la (*17-8*) se aplica a la hidrólisis de cualquier especie que sea la base conjugada de un ácido que tenga una constante de ionización K_a. Algunos ejemplos son CN^-, HS^-, SCN^- y NO_2^-. Como la hidrólisis es la inversa de la disociación de un ácido, la tendencia hacia la hidrólisis es contraria a la tendencia del ácido conjugado hacia la ionización. Cuanto más débil sea el ácido, mayor será la dificultad de eliminar un protón, y será más fácil para su anión (su base conjugada) unirse a un protón del agua (es decir, hidrolizarse). Esta relación matemática es la proporción inversa entre la K_a del ácido y la K_b de la base conjugada. El ácido acético es un ácido *moderadamente débil*, y el ion acetato se hidroliza en *poca* cantidad. El HCN es un *ácido muy débil*, y el ion cianuro, CN^-, se ioniza en *gran* cantidad. Por otro lado, el ion cloruro no participa en la reacción de hidrólisis. La razón es que su ácido conjugado, HCl, es un *ácido fuerte* y no puede existir en cantidad apreciable en una disolución acuosa, porque el Cl^- es una base extremadamente débil.

Hay un ejemplo claro de un catión que se comporta como un ácido. El NH_4^+ puede perder un protón (el cuarto hidrógeno, que en realidad es un núcleo de hidrógeno, H^+) y forma la base conjugada, NH_3. Debido a esto, una disolución de cloruro de amonio, NH_4Cl, es ácida:

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$$

Para el NH_4^+ se puede obtener K_a a partir de K_b del NH_3, su base conjugada, si se reorganiza la ecuación (*17-8*).

$$K_a = \frac{K_w}{K_b}$$

Muchos cationes de metales pesados se hidrolizan hasta cierto punto en disolución acuosa, en reacciones que se caracterizan por su constante de equilibrio, K_a. Por ejemplo,

$$Fe^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+ \qquad K_a = \frac{[Fe(OH)^{2+}][H^+]}{[Fe^{3+}]} \tag{17-9}$$

Esta reacción a veces se escribe con las formas hidratadas de los iones, para indicar que el ion férrico, como los ácidos neutros, muestra su acidez perdiendo un protón:

$$Fe(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5(OH)^{2+} + H^+$$

Las dos ecuaciones, la (*17-9*) y la inmediatamente anterior, son equivalentes.

www.FreeLibros.com

DISOLUCIONES REGULADORAS E INDICADORES

Hay ciertas condiciones en las cuales una disolución resiste los cambios de pH. Por ejemplo, si el agua destilada (o desionizada) es totalmente neutra al producirla, tiene pH = 7.00. Sin embargo, si esa agua se guarda en recipientes que dejan entrar la mínima cantidad de aire, el pH del agua "pura" baja hacia la región ácida. No es raro que el agua pura que se utiliza en los laboratorios tenga un pH de 6.0. Si fuera posible tratar el agua de modo que se pudiera neutralizar el H^+ que se produce cuando el CO_2 se disuelve y reacciona, entonces el pH del agua permanecería en 7.00 o muy cerca. El CO_2 y el H_2O reaccionan de la siguiente manera; el H^+ termina en la disolución:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) \qquad \text{y} \qquad H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

Una *disolución reguladora* (*disolución amortiguadora*) es aquella que se resiste a cambiar su pH cuando se le agregan pequeñas cantidades de ácido o base. Esa disolución contiene cantidades relativamente grandes de un ácido débil (o una base débil) y también de su sal fuerte (una sal que se ionice muy bien). Si se agrega una pequeña cantidad de un ácido (o una base) fuerte a la disolución reguladora, la mayor parte del H^+ (o el OH^-) adicionado se combinará con una cantidad equivalente de la base (o ácido) débil de la disolución reguladora para formar el ácido (o la base) conjugado de esa base (o ácido) débil. Como resultado, las concentraciones de ion hidrógeno e hidróxido en la disolución cambian muy poco.

Todo par de ácido y base débil se puede emplear para preparar una disolución reguladora, siempre que cada uno pueda formar su base o ácido conjugado en disolución acuosa.

EJEMPLO 1 Un caso especialmente sencillo y común de la disolución reguladora es uno en el que el ácido débil y la base débil son conjugados entre sí. Se podría seleccionar el ácido acético como ácido débil, y el ion acetato sería entonces la base débil. Como se necesitan cantidades relativamente grandes de cada uno, no sería posible utilizar sólo una disolución del ácido, porque el equilibrio de ionización favorece en gran medida al ácido. Sin embargo, se puede preparar una disolución reguladora de ácido acético-acetato con los métodos siguientes:

1. Disolviendo una cantidad relativamente grande de ácido acético y de sal de acetato en agua. La sal debe ser una *sal fuerte*, una que se ionice en gran medida, si no es que por completo. El CH_3CO_2Na y el CH_3CO_2K son buenas opciones de sales, porque son sales fuertes, se ionizan por completo y son poco costosas (una característica importante).
2. Disolviendo una gran cantidad de ácido acético en agua. Neutralizar *parcialmente* el ácido agregando una base fuerte, como NaOH. La cantidad de acetato formado será equivalente a la cantidad de base fuerte agregada. La cantidad de ácido acético que quede en disolución será la cantidad inicial menos la cantidad que se convirtió en acetato.
3. Disolviendo una cantidad relativamente grande de una sal de acetato en agua, de preferencia que sea una sal fuerte. Neutralizar *parcialmente* el acetato agregando algo de ácido fuerte, como HCl. La cantidad de ácido acético que se forme será equivalente a la cantidad de ácido fuerte que se agregue. La cantidad de ion acetato que quede en disolución será la cantidad inicial menos la cantidad convertida en ácido acético.

Es posible seleccionar la relación de ácido acético a acetato en disolución para tener una $[H^+]$ o un pH adecuados en la disolución reguladora. En general, la relación se mantiene entre los límites de 10 y 0.1. Si se examina la reacción en equilibrio para este sistema y el cálculo correspondiente de K_a:

$$CH_3CO_2H \rightleftharpoons H^+ + CH_3CO_2^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \qquad \text{se reorganiza como} \qquad [H^+] = K_a \times \frac{[CH_3CO_2H]}{[CH_3CO_2^-]}$$

La ecuación anterior se puede expresar en forma general:

$$[H^+] = K_a \times \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base conjugada}]} \tag{17-10}$$

Se obtienen los logaritmos de la ecuación (*17-10*) y se invierten los signos para llegar a la siguiente forma:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{base}]}{[\text{ácido}]}$$

Se usa un *indicador* para tener una señal visual del pH de una disolución. Al igual que una disolución reguladora, es un par conjugado ácido-base; sin embargo, los indicadores se utilizan en cantidades tan pequeñas (un par de gotas)

www.FreeLibros.com

que no afectan el pH de la disolución. El pH de la disolución determina la relación de la forma ácida y la forma de base conjugada del indicador. Cada forma del indicador tiene un color definido, de modo que es fácil observar el cambio de ácido a base conjugada, como la forma dominante en la disolución; es decir, el indicador del pH de esa disolución. Si la disociación ácida del indicador se escribe de la siguiente manera:

$$HIn \rightleftharpoons H^+ In^- \qquad \text{entonces,} \qquad [H^+] = K_{a(\text{indicador})} \times \frac{[HIn]}{[In^-]} \tag{17-11}$$

Si la relación es mayor que aproximadamente 10:1, el color aparecerá como en la forma HIn, la forma ácida. Si la relación es menor que aproximadamente 0.1, el color será el de la forma básica, In^-. En general, el cambio de color es gradual, que pasa por la mezcla de los colores. Por ejemplo, si los colores extremos son amarillo y azul, el color intermedio tendrá un cambio gradual de amarillo-verdoso a verde y a azul-verde. El cambio gradual sucede en un margen de 100 en $[H^+]$, es decir, unas 2 unidades de pH, y el valor de pK_a será intermedio del intervalo. Se conoce una clase de indicadores, cada uno con su propio pK_a e intervalo de cambio de color. (Observe que cuanto mayor sea la diferencia de intensidad en los colores de las formas ácida y básica, el pK_a estará menos cercano al valor central.)

ÁCIDOS POLIPRÓTICOS DÉBILES

Cuando son posibles varias ionizaciones, como en H_2S, H_2CO_3 y H_3PO_4, cada una tiene su propia constante de equilibrio, K_1, K_2, etc. Los subíndices son números que representan las etapas de ionización comenzando con la ionización de la molécula (K_1) y continuando en orden (1, 2, 3, etc.). El H_2S se ioniza en etapas:

$$\text{Primera ionización:} \qquad H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \qquad K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \tag{17-12}$$

$$\text{Segunda ionización:} \qquad HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \tag{17-13}$$

La constante de la segunda ionización de los ácidos polipróticos siempre es menor que la de la primera ionización ($K_2 < K_1$); la de tercera ionización, K_3, es todavía menor, y así sucesivamente.

Se debe aclarar en este momento que $[H^+]$ es la concentración real de iones hidrógeno *en disolución*, independientemente de su origen. En una mezcla acuosa que contenga más de un ácido, los distintos ácidos contribuyen a la concentración de ion hidrógeno, pero sólo hay un valor de $[H^+]$ en cualquier disolución. Ese valor debe satisfacer en forma simultánea las condiciones de equilibrio para todos los distintos ácidos presentes. Aunque parecerá complicado resolver un problema en el que haya muchos equilibrios, se pueden hacer simplificaciones cuando todas las fuentes, excepto una, hacen aportaciones suficientemente pequeñas como para considerarlas insignificantes (en este libro, menos de 10%) frente a la concentración total del ion.

En el caso de los ácidos polipróticos, con frecuencia K_1 es tantas veces mayor que K_2 que sólo necesita tenerse en cuenta K_1 para calcular $[H^+]$ en una disolución del ácido. Puede ser que los ejemplos donde se haga esta hipótesis, en problemas resueltos específicos de esta sección, no se incluya el razonamiento.

Otro problema interesante es el cálculo de la concentración del ion divalente (2^-) en una disolución de un ácido poliprótico débil, cuando la $[H^+]$ total se deba esencialmente a un ácido más fuerte presente en la disolución o a una disolución reguladora. En ese caso lo mejor es calcular la concentración del ion divalente multiplicando las ecuaciones de K_1 y K_2. También aquí, con el ejemplo del H_2S, se observa lo siguiente:

$$K_1K_2 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \tag{17-14}$$

TITULACIÓN

Cuando se agrega una base en pequeñas cantidades a la disolución de un ácido, el pH de la disolución aumenta con cada adición de la base. Cuando se hace una gráfica de pH en función de la cantidad agregada de la base, el aumento más rápido sucede en el *punto de equivalencia* (cuando el ácido está exactamente neutralizado). La región del aumen-

www.FreeLibros.com

to más rápido se llama *punto final* y a todo el proceso de la adición de la base y determinación del punto final se le llama *titulación*. La gráfica que muestra el cambio de pH durante la titulación se llama *curva de titulación*. En el ejemplo 2 se describe la curva de titulación con referencia a las figuras 17-1*a* y 17-1*b*.

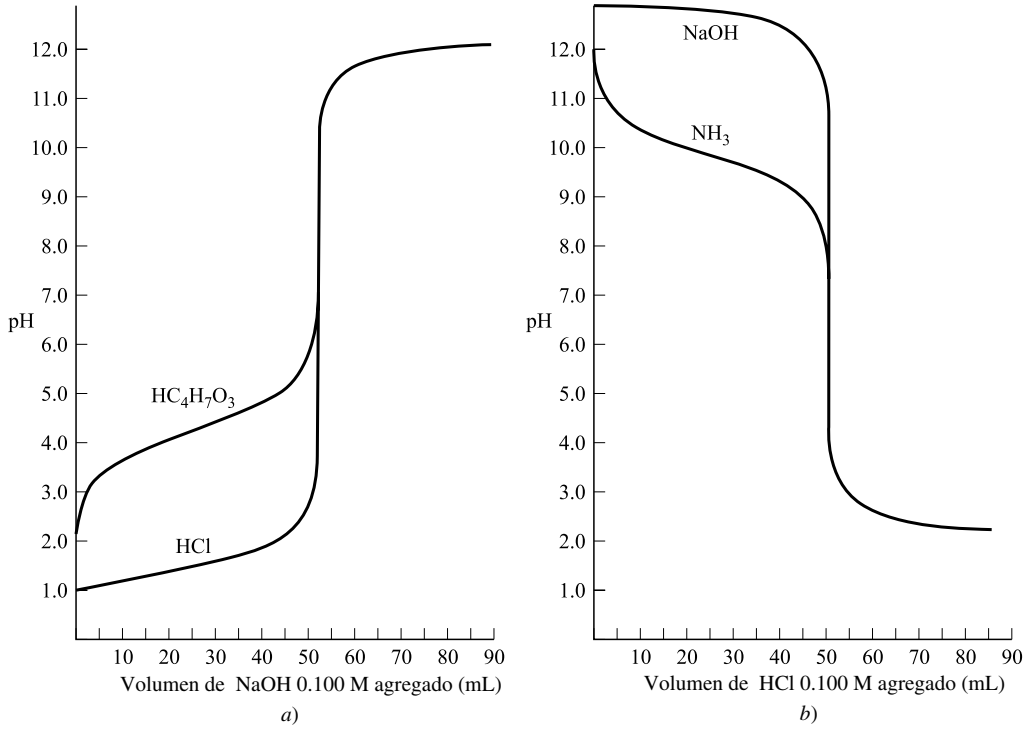


Figura 17-1

EJEMPLO 2 La figura 17-1*a* muestra la titulación de un ácido fuerte y un ácido débil, por separado, con una base fuerte. La figura 17-1*b* muestra la titulación de una base fuerte y una base débil, por separado, con un ácido fuerte. Las cuatro titulaciones se hacen a 25°C. La concentración de todos los reactivos es 0.100 M, por lo que el punto final siempre se presenta al agregar exactamente 50.0 mL del *titulante* (una disolución de concentración conocida que se agrega durante la titulación). El ácido fuerte es HCl y el ácido débil es $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$; la base fuerte es NaOH y la base débil es NH_3. *Nota:* El $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$ es el ácido β-hidroxibutírico.

Todas las curvas muestran un aumento o caída muy brusco de pH en el punto final. Cuando se titula el HCl (figura 17-1*a*), el pH aumenta con lentitud, hasta llegar muy cerca del punto final. El aumento en el punto final es mucho mayor que para el $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$, que comienza en un pH más alto, tiene un aumento inicial rápido, invierte su curvatura y finalmente alcanza el incremento más agudo típico del punto final. A partir de un poco más allá del punto final, las dos curvas son idénticas. Las curvas de titulación de NaOH y NH_3 (figura 17-1*b*) son casi imágenes especulares de las de HCl y $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$, pero el pH disminuye. No hay alguna razón práctica para utilizar un reactivo débil como titulante. Si, por ejemplo, se usara NH_3 en lugar de NaOH en la figura 17-1*a*, la curva se nivelaría después del punto final, a cuando menos 3 unidades de pH menos, y el punto final sería más difícil de determinar.

Se pueden calcular los puntos de una curva de titulación con los métodos que ya se describieron en este capítulo. Básicamente, hay cuatro regiones que forman una curva de titulación. Analice la titulación de un ácido con una base fuerte.

1. Punto inicial: 0% de neutralización.

   En el caso de un ácido fuerte, $[H^+]$ en la disolución inicial es la concentración molar del ácido. En el caso de un ácido débil, $[H^+]$ se calcula con el método que se empleó para determinar el grado de ionización de un ácido débil, en función de su constante de ionización y su concentración molar.

2. Acercamiento al punto final: neutralización entre el 5 y el 95%.

   Para el caso del ácido fuerte, la reacción de neutralización es la siguiente:

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

www.FreeLibros.com

Se puede suponer que esta reacción llega hasta su terminación de acuerdo con la cantidad de base agregada. La cantidad de H^+ sin reaccionar es, entonces, la diferencia entre la cantidad inicial de H^+ y la cantidad neutralizada. Para determinar $[H^+]$ se debe tomar en cuenta el efecto de la dilución al aumentar el volumen total de la disolución por adición de la base (que también es una disolución).

Para el caso de un ácido débil, la reacción de neutralización se puede escribir como sigue:

$$CH_3CH(OH)CH_2CO_2H + OH^- \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CO_2^- + H_2O$$

La cantidad de ion hidroxibutirato, $CH_3CH(OH)CH_2CO_2^-$ es igual a la cantidad de la base agregada. La cantidad del ácido, $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$, que no se ha ionizado, es la diferencia entre la cantidad inicial y la cantidad neutralizada. Entonces,

$$[H^+] = K_{a\,CH_3CH(OH)CH_2CO_2H} \times \frac{[CH_3CH(OH)CH_2CO_2H]}{[CH_3CH(OH)CH_2CO_2^-]}$$

La ecuación anterior es la (*17-10*); las disoluciones en esta región de un ácido débil son disoluciones reguladoras.

3. El punto final: 100% de neutralización.

   El pH en el punto final es igual que el de una disolución de una sal que contiene los iones que quedan en la neutralización, NaCl o $CH_3CH(OH)CH_2CO_2Na$. Las disoluciones de NaCl son neutras (pH = 7); sin embargo, el $CH_3CH(OH)CH_2CO_2Na$ se hidroliza y el pH se puede calcular resolviendo los equilibrios de hidrólisis. La titulación de $HC_4H_7O_3$–NaOH tiene un pH mayor que 7 en el punto final, por la hidrólisis del ion hidroxibutirato.

4. Prolongación después del punto final: más de 105% de neutralización.

   Con NaOH como titulante, el exceso de OH^- adicional al necesario para la neutralización se acumula en la disolución. La $[OH^-]$ se calcula en función de este exceso y el volumen total de la $[H^+]$ en disolución se puede calcular con la ecuación de K_w, que es la siguiente:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

No hay diferencia si el ácido titulado fue débil o fuerte.

Los puntos a menos de 5% del punto inicial o 5% del punto final se pueden calcular con los mismos equilibrios, pero ya no serán válidas algunas de las hipótesis simplificadoras que se expusieron antes.

Los ácidos polipróticos, como el H_3PO_4, podrán tener dos o más puntos finales diferentes, que corresponden a la neutralización del primero, segundo y siguientes hidrógenos. En ese caso, cada punto final se presenta a un pH diferente.

Los cálculos de las curvas de titulación de bases con un ácido fuerte (figura 17-1*b*) se llevan a cabo con métodos similares.

El punto final de una titulación, que es la región del aumento más rápido en la curva de titulación, se determina experimentalmente si se dispone de un instrumento para medir el pH después de cada adición de base. Un método más sencillo consiste en agregar a la disolución una pequeña cantidad de un indicador seleccionado de tal modo que su intervalo esté dentro de la parte vertical de la curva. Con esto se asegura un cambio brusco de color en el punto final.

PROBLEMAS RESUELTOS

ÁCIDOS Y BASES

17.1. Escriba las fórmulas de las bases conjugadas de los ácidos siguientes: *a*) HCN; *b*) HCO_3^-; *c*) $N_2H_5^+$; *d*) C_2H_5OH; *e*) HNO_3.

En cada caso, la base conjugada se deduce del ácido cuando pierde un protón (H^+) que estaba unido al oxígeno muy electronegativo, y no al carbono. Si no hay oxígeno, como en *a*) y en *c*), el protón se separará del elemento más electronegativo al cual esté unido (el carbono y el nitrógeno, respectivamente, en estos casos).

a) CN^-; *b*) CO_3^{2-}; *c*) N_2H_4; *d*) $C_2H_5O^-$; *e*) NO_3^-

17.2. Escriba las fórmulas de los ácidos conjugados de las bases siguientes: *a*) CH_3CO_2H; *b*) HCO_3^-; *c*) C_5H_5N (piridina); *d*) $N_2H_5^+$; *e*) OH^-.

www.FreeLibros.com

En cada caso, el ácido conjugado se forma a partir de la base por adición de un protón. El protón se adiciona al oxígeno en *a*) o al nitrógeno en *c*) y *d*), todos ellos tienen pares de electrones no compartidos disponibles, hacia los cuales el protón es atraído. En *a*), el protón se adiciona al oxígeno del carbonilo (—C═O).

a) $CH_3CO_2H_2^+$. Esta especie se formaría en ácido acético líquido al agregarle un ácido fuerte.

b) H_2CO_3. El HCO_3^- puede comportarse como un ácido [problema 17.1*b*)] y como una base.

c) $C_5H_5NH^+$ (ion piridinio).

d) $N_2H_6^{2+}$. Las bases, como los ácidos, pueden comportarse de diferentes formas. El N_2H_4 puede aceptar un segundo protón, aunque con gran dificultad.

e) H_2O.

17.3. El NH_3 líquido, como el agua, es un disolvente anfiprótico. Escriba la ecuación de su autoionización.

$$2NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + NH_2^-$$
$$(2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-) \qquad \text{Se incluye para comparar}$$

Observe que, a medida que el NH_3 sustituye al H_2O, el ion amonio ocupa la misma posición que el H^+ en la autoionización del agua. Y desde luego, el ion amida ocupa el lugar del ion hidróxido.

17.4. La anilina, $C_6H_5NH_2$, es una base orgánica débil en disoluciones acuosas. Sugiera un disolvente en el que la anilina se comporte como una base fuerte.

El disolvente adecuado para este comportamiento es uno que tenga propiedades ácidas apreciablemente mayores que el agua. Uno de esos disolventes, en el que la anilina es una base fuerte, es el ácido acético líquido o cualquier otro disolvente ácido, con mayores propiedades ácidas que el agua.

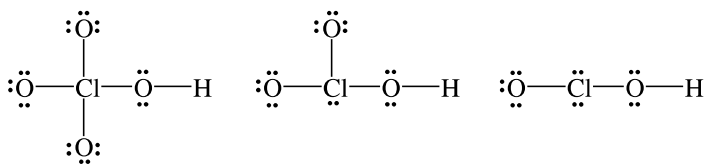
17.5. El NH_4ClO_4 y el $HClO_4 \cdot H_2O$ cristalizan en la misma estructura ortorrómbica y sus volúmenes de celda unitaria son 0.395 y 0.370 nm^3, respectivamente. ¿Cómo se explica la semejanza en la estructura cristalina y en las dimensiones de los cristales?

Ambas sustancias son iónicas y la red está formada por cationes y aniones. En el ácido perclórico monohidratado, el catión es H_3O^+ y no hay *moléculas* de agua de hidratación. Los cationes en los dos cristales, H_3O^+ y NH_4^+, deben ocupar un espacio casi igual, porque son *isoelectrónicos* (tienen la misma cantidad de electrones).

Nota histórica: Se han citado los datos en este problema como una de las demostraciones de la existencia del ion hidronio, H_3O^+.

17.6. *a*) Explique la disminución de la fuerza de los ácidos en la serie $HClO_4$, $HClO_3$, $HClO_2$. *b*) ¿Cuáles serían las fuerzas relativas de las bases ClO_4^-, ClO_3^- y ClO_2^-? *c*) Teniendo en cuenta el resultado de *a*), ¿cómo se explica que haya tan poca diferencia en la fuerza de los ácidos en la serie H_3PO_4, H_3PO_3 y H_3PO_2?

a) Las estructuras de Lewis son:

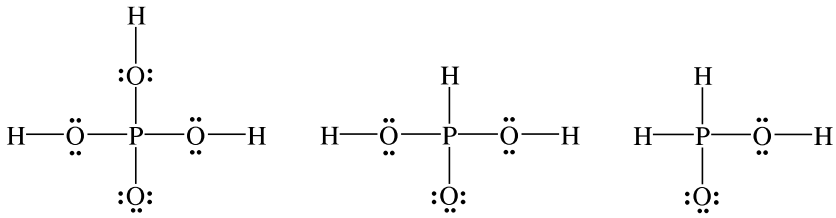


Como el oxígeno es más electronegativo que el cloro, cada oxígeno terminal tiende a retirar electrones del cloro y, a su vez, del enlace O−H. Este retiramiento causa una tendencia creciente a que se disocie el protón (H^+). En general, cuanto mayor sea la cantidad de oxígenos terminales en un ácido que contiene oxígeno, con el mismo átomo central, el ácido es más fuerte.

b) Los miembros de un par conjugado ácido-base tienen una relación complementaria entre sí. Cuanto más fuerte sea un ácido, su base conjugada será más débil. Esto causa el orden decreciente de la fuerza de las bases, que es $ClO_2^- > ClO_3^- > ClO_4^-$ (a la inversa de la fuerza creciente de los ácidos).

www.FreeLibros.com

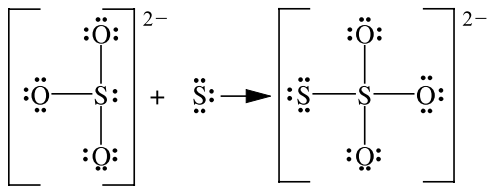
c) No todos los hidrógenos en estos ácidos se encuentran unidos a oxígenos. Las estructuras de Lewis son:



La cantidad de átomos de oxígeno terminales, uno, es exactamente igual en los tres ácidos, por lo que, de acuerdo con *a*), no cabe esperar grandes diferencias de acidez. Como la electronegatividad del P y del H son casi iguales, no hay tendencia a que el H unido con el P se ionice ni que influya sobre la ionización de los H unidos al oxígeno.

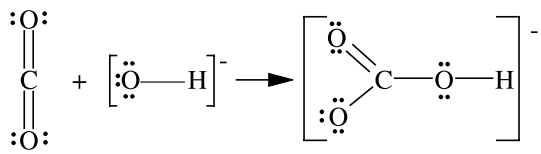
17.7. ¿Cómo se explica la formación de $S_2O_3^{2-}$ a partir de SO_3^{2-} y S, con la teoría de ácidos de Lewis?

El átomo de azufre tiene deficiencia de electrones y se puede considerar un ácido. El SO_3^{2-} es la base, para la cual se puede escribir una estructura que cumpla con el octeto, con un par de electrones no compartido que muestra su carácter básico.



17.8. En el análisis de combustión de compuestos orgánicos se usa NaOH sólido para absorber el CO_2 de los gases de combustión. Explique esta reacción con la teoría ácido-base de Lewis.

Como el oxígeno del ion OH^- tiene tres pares de electrones no compartidos, es una base de Lewis. Para comprender el comportamiento del CO_2 como ácido se debe observar que el carbono en el CO_2 tiene hibridación *sp*, pero al adoptar la hibridación sp^2, como en el HCO_3^-, queda disponible un orbital para aceptar el par electrónico de la base.



IONIZACIÓN DE ÁCIDOS Y BASES

17.9. Una disolución de NH_3 0.0100 M, a 25°C, está 4.1% ionizada. Suponiendo que no haya cambio de volumen, calcule *a*) la concentración de iones OH^- y NH_4^+; *b*) la concentración de amoniaco molecular; *c*) la constante de ionización del amoniaco acuoso; *d*) [OH^-] después de agregar 0.0090 mol de NH_4Cl a 1 L de la disolución anterior; *e*) [OH^-] de una disolución preparada disolviendo 0.010 mol de NH_3 y 0.0050 mol de HCl por litro.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons [NH_4^+] + OH^-$$

La etiqueta de una disolución indica la composición estequiométrica, o en peso, y no la concentración de algún componente en especial en un equilibrio iónico. En otras palabras, NH_3 0.0100 M quiere decir que se preparó la disolución con 0.0100 mol de amoniaco y el agua necesaria para tener un litro de disolución. No quiere decir que la concentración del amoniaco, [NH_3], no ionizado en la disolución sea 0.0100 M.

www.FreeLibros.com

a) $$[NH_4^+] = [OH^-] = (0.041)(0.0100) = 0.00041\ M$$

b) $$[NH_3] = 0.0100 - 0.00041 = 0.0096\ M$$

c) $$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(0.00041)(0.00041)}{0.0096} = 1.75 \times 10^{-5}$$

d) Como la base está tan poco ionizada, se puede suponer que: 1) la $[NH_4^+]$ se deriva completamente del NH_4Cl, y 2) la $[NH_3]$ en el equilibrio es igual a la concentración molar estequiométrica de la base. Por tanto,

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \qquad \text{se reorganiza como} \qquad [OH^-] = \frac{K_b[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{(1.75 \times 10^{-5})(0.0100)}{0.0090} = 1.94 \times 10^{-5}$$

La adición de NH_4Cl limita la ionización del NH_3. Esta acción reduce mucho la $[OH^-]$ de la disolución. Tal acción de desplazar la reacción mediante dos fuentes del mismo ion se llama *efecto del ion común*.

Método alternativo: En el procedimiento anterior se hicieron muchas suposiciones, pero hay una forma de trabajar sin hacerlas. La técnica implica escribir la reacción y hacer una tabla, abajo de la ecuación, que contenga la información del problema para que se puedan deducir los resultados con métodos matemáticos directos. El agua es un líquido puro en esta reacción, y no se incluye en K.

	NH_3	+ H_2O ⇌	$[NH_4^+]$	+ OH^-
$[NH_3]$ al comienzo	0.0100		0	0
$[NH_4^+]$ al comienzo	0		0.0090	0
Cambio por la reacción	$-x$		$+x$	$+x$
Concentraciones en el equilibrio	$0.0100 - x$		$0.0090 + x$	x

$$[OH^-] = \frac{K_b[NH_3]}{[NH_4]} \qquad \text{por sustitución} \qquad [OH^-] = x = \frac{(1.75 \times 10^{-5})(0.0100 - x)}{0.0090 + x}$$

Así se obtiene una ecuación cuadrática, que se puede resolver con los métodos comunes. Al despejar las fracciones y sin tomar en cuenta, por el momento, las reglas de las cifras significativas,

$$x^2 + 0.0090175x - 1.75 \times 10^{-7} = 0$$

Debe aplicarse la fórmula cuadrática para despejar x, como sigue:

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \qquad \text{por sustitución} \qquad x = \frac{-0.0090175 \pm \sqrt{(0.0090175)^2 - 4(1)(-1.75 \times 10^{-7})}}{2(1)}$$

y como uno de los resultados es negativo, el otro valor, $x = 1.94 \times 10^{-5}$, es la única opción lógica.

Es claro que al hacer hipótesis simplificadoras se logra una gran reducción del trabajo en éste y en otros problemas. Sin embargo, para muchos alumnos la tabla es un buen sistema de contabilidad y ayuda para obtener la solución. Una vez determinada x se sustituye en la última línea de la tabla y se obtienen las concentraciones de todas las especies presentes. Recuerde que el agua es el disolvente y, como es un líquido puro, su concentración es constante y no se incluye en la ecuación de K.

e) Como el HCl es un ácido fuerte, 0.0050 mol de HCl reaccionará totalmente con 0.0050 mol de NH_3 para formar 0.0050 mol de NH_4^+. Del 0.0100 mol original de NH_3, sólo la mitad quedará como amoniaco que no está ionizado.

$$[OH^-] = \frac{K_b[NH_3]}{[NH_4]} \qquad \text{por sustitución} \qquad x = \frac{(1.75 \times 10^{-5})(0.0050)}{0.0050} = 1.75 \times 10^{-5}$$

www.FreeLibros.com

Comprobación de las hipótesis: La cantidad de NH_4^+ aportada por la disociación de NH_3 debe ser igual a la cantidad de OH^-, o sea 1.75×10^{-5} mol/L. Es bastante pequeña en comparación con la 0.0050 mol/L formada por neutralización de NH_3 con HCl.

17.10. Calcule la molaridad a la cual una disolución de ácido acético está ionizada 2.0%. Para el CH_3CO_2H, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ a 25°C.

$$CH_3CO_2H \rightleftharpoons H^+ + CH_3CO_2^-$$

Sea x = concentración molar de ácido acético. Entonces,

$$[H^+] = [CH_3CO_2^-] = 0.020x \qquad \text{y} \qquad [CH_3CO_2H] = x - 0.020x \approx x$$

La aproximación está dentro del 10% por lo que se puede ignorar $0.020x$.

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \qquad \text{o sea} \quad 1.75 \times 10^{-5} = \frac{(0.020x)(0.020x)}{x}$$

Se despeja x:

$$(0.020)^2 x = 1.75 \times 10^{-5} \qquad \text{o sea} \quad x = 0.044$$

17.11. Calcule el porcentaje de ionización de una disolución de HCN (ácido cianhídrico) 1.00 M; el valor de K_a del HCN es 4.93×10^{-10}.

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$$

Como H^+ y CN^- están presentes en la disolución sólo como resultado de la ionización, sus concentraciones deben ser iguales. Suponga que $[H^+]$ que proviene de la ionización del agua no es importante.

Sea $x = [H^+] = [CN^-]$. Si ése es el caso, $[HCN] = 1.00 - x$. Suponga que x será muy pequeña en comparación con 1.00, de modo que $[HCN] = 1.00$, que debe estar dentro del error permitido de 10%. Entonces,

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \qquad \text{o bien} \qquad 4.93 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{1.00} \qquad \text{entonces} \quad x = 2.22 \times 10^{-5}$$

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{\text{HCN ionizado}}{\text{HCN total}} \times 100 = \frac{2.22 \times 10^{-5}\,\text{mol/L}}{1.00\,\text{mol/L}} \times 100\% = 0.00222\%$$

Comprobación de las hipótesis: 1) ($x = 2.22 \times 10^{-5}$) es muy pequeña comparada con 1.00; 2) $[H^+]$ en agua neutra es 1×10^{-7}, menor que el 1% de x. También, la ionización del agua se suprime aún más por la presencia del ácido, porque los iones hidrógeno adicionados a partir del ácido desplazan la ionización del agua hacia el agua ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$).

17.12. La $[H^+]$ en una disolución de ácido benzoico 0.020 M es 1.1×10^{-3}. Calcule K_a para este ácido, $C_6H_5CO_2H$.

$$C_6H_5CO_2H \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5CO_2^-$$

Como los iones hidrógeno y los iones benzoato sólo provienen de la ionización del ácido, sus concentraciones son iguales. La aportación de H^+ por la ionización del agua es insignificante.

$$[H^+] = [C_6H_5CO_2^-] = 1.1 \times 10^{-3} \qquad [C_6H_5CO_2H] = 0.020 - (1.1 \times 10^{-3}) = 0.019$$

$$K_a = \frac{[H^+][C_6H_5CO_2^-]}{[C_6H_5CO_2H]} = \frac{(1.1 \times 10^{-3})^2}{0.019} = 6.4 \times 10^{-5}$$

17.13. La constante de ionización del ácido fórmico, HCO_2H, es 1.77×10^{-4}. ¿Cuál es el porcentaje de ionización de una disolución de ácido fórmico 0.00100 M?

www.FreeLibros.com

Sea $x = [H^+] = [HCO_2^-]$. Entonces, $[HCO_2H] = 0.00100 - x$. Suponga que, como en el problema 17.11, el porcentaje de ionización es menor que 10% y que la concentración de ácido fórmico, $0.00100 - x$, se puede aproximar con 0.00100. Entonces,

$$K_a = \frac{[H^+][HCO_2^-]}{[HCO_2H]} = \frac{x^2}{0.00100} = 1.77 \times 10^{-4} \qquad \text{o bien} \quad x = 4.2 \times 10^{-4}$$

Al comprobar la hipótesis se observa que *x no es* insignificante frente a 0.0010. Por consiguiente, la hipótesis y el resultado basado en ella *se deben rechazar* y se tiene que resolver la forma cuadrática de la ecuación completa. (Vea el problema 17.9, con las técnicas que se aplican.)

$$\frac{x^2}{0.00100 - x} = 1.77 \times 10^{-4}$$

Al despejar, $x = 3.4 \times 10^{-4}$. Observe que se descartó la raíz negativa, -5.2×10^{-4} (¿una concentración negativa?).

$$\text{Porcentaje de ionización} = \frac{HCO_2H \text{ ionizado}}{HCO_2H \text{ total}} \times 100\% = \frac{3.4 \times 10^{-4}}{0.00100} \times 100\% = 34\%$$

Esta solución exacta, 34% de ionización, demuestra que la solución basada en la hipótesis original es casi 25% mayor.

El error introducido en este problema es suponer la insignificancia de x en el cálculo $0.00100 - x$ y, después de los cálculos, encontrar que la hipótesis era incorrecta. Entonces hubo que volver a hacer todo el trabajo, incluyendo a x. Hay una forma de evitar las hipótesis erróneas; se llama *regla del cinco por ciento*. Esta regla establece que se puede omitir x por insignificante, si x es menor que el 5% del número del cual se resta (o al cual se suma). En otras palabras, si el valor de x es tan pequeño que no causa diferencia alguna si se resta (o se suma) del número. Observe que la ecuación química produce 2 iones en este problema. Si, una vez que estos dos iones se multiplican entre sí (se eleva al cuadrado, si son la misma concentración), se tiene que obtener la raíz cuadrada de K, ésta se aproximaría al valor de x. Si el valor de la raíz cuadrada de K_a es menor que el 5% del número del cual se va a restar, es insignificante. La raíz cuadrada de K_a, $(1.77 \times 10^{-4})^{1/2}$, es 0.0133, y el 5% de 0.00100 es 0.00005. Como la raíz cuadrada de K_a es mayor que la aproximación de 5%, no se puede pasar por alto.

17.14. ¿Qué concentración de ácido acético se necesita para tener $[H^+] = 3.5 \times 10^{-4}$? $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$.

Sea x la cantidad de moles de ácido acético por litro.

$$[H^+] = [CH_3CO_2^-] = 3.5 \times 10^{-4} \qquad \text{y} \qquad [CH_3CO_2H] = x - (3.5 \times 10^{-4})$$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \qquad \text{o sea} \quad 1.75 \times 10^{-5} = \frac{(3.5 \times 10^{-4})^2}{x - (3.5 \times 10^{-4})} \qquad \text{o sea} \quad x = 7.3 \times 10^{-3}\ \text{M}\ CH_3CO_2^-$$

17.15. Una disolución de un ácido 0.100 M (densidad = 1.010 g/mL) está ionizada 4.5%. Calcule el punto de congelación de la disolución. La masa molar del ácido es 300.

Como se trata de un cambio en el punto de congelación se debe conocer la molalidad de la disolución, y se puede utilizar cualquier volumen de disolución en los cálculos; es adecuado usar 1 L.

$$\text{Masa de 1 L de disolución} = (1\,000\ \text{mL})(1.010\ \text{g/mL}) = 1\,010\ \text{g de disolución}$$

$$\text{Masa del soluto en 1 L de disolución} = (0.100\ \text{mol})(300\ \text{g/mol}) = 30\ \text{g de ácido}$$

$$\text{Masa de agua en 1 L de disolución} = 1\,010\ \text{g} - 30\ \text{g} = 980\ \text{g de } H_2O$$

$$\text{Molalidad de la disolución} = \frac{0.100\ \text{mol de ácido}}{0.980\ \text{kg de agua}} = 0.102\ \text{mol/kg} = 0.102\ \text{m}$$

Si el ácido no estuviera ionizado, el abatimiento del punto de congelación (capítulo 14) sería:

$$\Delta T_f = km \qquad \text{es decir} \qquad \Delta T_f = 1.86 \times 0.102 = 0.190°\text{C}$$

www.FreeLibros.com

Sin embargo, a causa de la ionización, la cantidad total de partículas disueltas es mayor que 0.102 mol por kg de disolvente. El abatimiento del punto de congelación se determina con la cantidad total de partículas disueltas, independientemente de si tienen carga (iones) o no (moléculas).

Sea a = fracción ionizada. Por cada mol de ácido agregado a la disolución habrá $(1 - a)$ moles de ácido no ionizado en el equilibrio, a moles de H^+ y a moles del anión conjugado del ácido. Es un total de $(1 + a)$ moles de partículas disueltas. Entonces, la molalidad con respecto a todas las partículas disueltas es $(1 + a)$ por la molalidad calculada sin tomar en cuenta la ionización.

$$\Delta T_f = (1 + a)km \qquad \text{es decir} \qquad \Delta T_f = 1.045 \times 1.86 \times 0.102 = 0.198°C$$

El punto de congelación de la disolución es $-0.198°C$.

17.16. Se preparó una disolución de ácido cloroacético, $ClCH_2CO_2H$, 0.0100 M, y de $ClCH_2CO_2Na$ 0.0020 M. El valor de K_a del ácido cloroacético es 1.40×10^{-3}. Calcule $[H^+]$.

En lugar de hacer la hipótesis del 10%, como se ha hecho en la mayor parte de los problemas anteriores, se aplicará la regla del 5%. Se facilita la solución de este problema anotando la reacción y haciendo la contabilidad bajo ella, como se describió en el problema 17.9.

	$ClCH_2CO_2H$	$\rightleftharpoons$	H^+	+	$ClCH_2CO_2H$
Al inicio	0.0100		0		0.0020 (de la sal)
Cambio por la reacción	$-x$		$+x$		$+x$
Equilibrio	$0.0100 - x$		x		$0.0020 + x$

El 0.0020 M del anión agregado en la primera línea tiene en cuenta que las sales de sodio se ionizan por completo en disolución acuosa. Ahora se debe sustituir en la ecuación de K_a, pero ¿hay que sumar x a la derecha y restar x a la izquierda? La raíz cuadrada de K_a es 0.037, que es mayor que el 5% de 0.0020 (0.0001) en la derecha y también es mayor que el 5% de 0.0100 en la izquierda. Eso quiere decir que no se puede pasar por alto el valor de x en ninguna parte de este planteamiento. Entonces,

$$\frac{[H^+][ClCH_2CO_2H]}{[ClCH_2CO_2H]} = K_a \qquad \text{o sea} \qquad \frac{(x)(0.0020 + x)}{0.0100 - x} = 1.40 \times 10^{-3}$$

Después de poner esta ecuación en el formato $ax^2 + bx + c = 0$, y de aplicar la fórmula cuadrática, se observa que la concentración del ion hidrógeno es 2.4×10^{-3} M.

Observe que si se hubiera hecho la hipótesis de que x no es importante, se habría descubierto que no se puede omitir y se hubiera tenido que volver a resolver el problema, duplicando el trabajo.

17.17. Calcule $[H^+]$ y $[CH_3CO_2^-]$ en una disolución de CH_3CO_2H 0.100 M y HCl 0.050 M. Para el ácido acético, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$.

El HCl aporta muchísimo más H^+ que el ácido acético, y se puede suponer que $[H^+]$ es igual a la concentración molar del HCl, 0.050 M; éste es otro ejemplo del efecto del ion común.

Entonces, si $[CH_3CO_2^-] = x$, $[CH_3CO_2H] = 0.100 - x$, lo cual se puede suponer que es 0.100.

$$[CH_3CO_2^-] = \frac{[CH_3CO_2H]K_a}{[H^+]} = \frac{(0.100)(1.75 \times 10^{-5})}{0.050} = 3.5 \times 10^{-5}$$

Verificación de la hipótesis: 1) la aportación del ácido acético a $[H^+]$, x, es muy pequeña en comparación con 0.050; 2) x es, definitivamente, muy pequeña en comparación con 0.100.

17.18. Calcule $[H^+]$, $[CH_3CO_2^-]$ y $[CN^-]$ en una disolución de CH_3CO_2H 0.100 M ($K_a = 1.75 \times 10^{-5}$) y de HCN 0.200 M ($K_a = 4.93 \times 10^{-10}$).

Este problema se parece al anterior: uno de los ácidos, el ácido acético, domina por completo al otro en cuanto a contribución a la $[H^+]$ total de la disolución. Se basa esta hipótesis en que el valor de K_a del ácido acético es mucho mayor que el del ácido cianhídrico. Después de resolver el problema se verificará la hipótesis. Se iniciará considerando el ácido acético como si no hubiera ácido cianhídrico presente.

www.FreeLibros.com

Sea $[H^+] = [CH_3CO_2^-] = x$; entonces, $[CH_3CO_2H] = 0.100 - x$, y se supone que es 0.100 porque el valor esperado de x es pequeño. En realidad, la regla del 5% indica que el valor aproximado de x es 0.0042, menor que el 5% de 0.100, que es 0.005; entonces, x se puede omitir.

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3CO_2^-]}{[CH_3CO_2H]} \quad \text{o sea} \quad 1.75 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.100} \quad \text{o sea} \quad x = 1.32 \times 10^{-3}$$

Comprobación de la hipótesis: x es muy pequeña en comparación con 0.100.

Ahora se examinará el equilibrio de HCN, que se establece a un valor de $[H^+] = 1.32 \times 10^{-3}$, determinado por el ácido acético. Sea $[CN^-] = y$; entonces, $[HCN] = 0.200 - y \approx 0.200$, porque la raíz cuadrada de K_a es muy pequeña en comparación con 0.200, y no es importante. Entonces,

$$y = [CN^-] = \frac{K_a[HCN]}{[H^+]} = \frac{(4.93 \times 10^{-10})(0.200)}{1.32 \times 10^{-3}} = 7.5 \times 10^{-8}$$

Comprobación de la hipótesis: 1) y es pequeña en comparación con 0.200; 2) la cantidad de H^+ que aporta HCN es igual a la cantidad de CN^- que se forma, 7.5×10^{-8} mol/L; y es muy pequeña en comparación con la cantidad de H^+ que aporta CH_3CO_2H, que es 1.32×10^{-3} mol/L.

17.19. Calcule $[H^+]$ en una disolución de HCOOH 0.100 M ($K_a = 1.77 \times 10^{-4}$) y de HOCN 0.100 M ($K_a = 3.3 \times 10^{-4}$).

Es un caso en el que dos ácidos débiles contribuyen a $[H^+]$. Sin embargo, ninguno de ellos aporta mucho más que el otro. Se debe tomar en cuenta la aportación de cada uno. Se calculará la contabilidad para los dos equilibrios.

	HCOOH	$\rightleftharpoons$	H^+	+	HCO_2^-	HOCN	$\rightleftharpoons$	H^+	+	OCN^-
Conc. inicial	0.100		0		0	0.100		0		0
Cambio por la reacción	$-x$		$+x$		$+x$	$-y$		$+y$		$+y$
Concentración en el equilibrio	$0.100 - x$		$x + y$		x	$0.100 - y$		$x + y$		y
Suposición en el equilibrio	0.100		$x + y$		x	0.100		$x + y$		y

La última línea se basa en la hipótesis de que tanto x como y son muy pequeñas en comparación con 0.100, al nivel del 10 por ciento.

$$\frac{x(x+y)}{0.100} = 1.77 \times 10^{-4} \quad \text{y} \quad \frac{y(x+y)}{0.100} = 3.3 \times 10^{-4}$$

Se divide la ecuación del HOCN entre la ecuación del HCOOH:

$$\frac{y}{x} = \frac{3.3}{1.77} = 1.86 \quad \text{o bien} \quad y = 1.86x$$

Se resta la ecuación del HCOOH de la ecuación del HOCN,

$$\frac{y(x+y) - x(x+y)}{0.100} = 1.5 \times 10^{-4} \quad \text{o bien} \quad y^2 - x^2 = 1.5 \times 10^{-5}$$

Se sustituye $y = 1.86x$ en la última ecuación y se despeja; $x = 2.5 \times 10^{-3}$. Entonces,

$$y = 1.86x = 4.6 \times 10^{-3} \quad \text{y} \quad [H^+] = x + y = 7.1 \times 10^{-3}$$

Verificación de las hipótesis: Los valores de x y y no son mucho menores que el 10% de 0.100, lo que se aproxima mucho al límite de error del 10% que en general se permite en este capítulo. Observe que si se aplicara la regla del 5% habría que hacer muchos más cálculos, por la necesidad de aplicar la fórmula cuadrática. Lo principal es que uno se debe percatar de cuánto error se permite y apegarse al límite.

www.FreeLibros.com

IONIZACIÓN DEL AGUA

17.20. Calcule $[H^+]$ y $[OH^-]$ en CH_3CO_2H 0.100 M, que está ionizado 1.31 por ciento.

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \qquad \text{y} \qquad K_w = [H^+][OH^-]$$

A partir del ácido acético,

$$[H^+] = (0.0131)(0.100) = 1.31 \times 10^{-3}$$

$$[OH^-] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{[H^+]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.31 \times 10^{-3}} = 7.6 \times 10^{-12}$$

Observe que $[H^+]$ se calcula como si el CH_3CO_2H fuera el único que contribuye, mientras que $[OH^-]$ se basa en la ionización del agua. Si el agua se ioniza para suministrar OH^- debe aportar una cantidad igual de H^+ al mismo tiempo. Implícita en esta solución se halla la hipótesis de que la aportación de $[H^+]$ por el agua, que es 7.6×10^{-12} mol/L, es insignificante, en comparación con la del CH_3CO_2H. En realidad, tal hipótesis es válida para todas las disoluciones excepto las de ácidos muy diluidos. Para calcular $[OH^-]$, el agua es la única fuente, por lo que no se puede pasar por alto.

17.21. Determine $[OH^-]$ y $[H^+]$ en una disolución de amoniaco 0.0100 M que está ionizada 4.1 por ciento.

$$[OH^-] = (0.041)(0.0100) = 4.1 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.1 \times 10^{-4}} = 2.4 \times 10^{-11}$$

En este problema se supuso que la contribución de $[OH^-]$ del agua (igual a la de $[H^+]$, o sea, 2.4×10^{-11} M) es insignificante en comparación con la del NH_3. Para calcular $[H^+]$ se usa K_w, porque el agua es la única fuente de H^+. En general, $[H^+]$ para disoluciones ácidas se puede calcular sin tomar en cuenta el equilibrio del agua; a continuación se usa K_w para calcular $[OH^-]$. A la inversa, para disoluciones básicas en general se puede calcular $[OH^-]$ sin considerar el equilibrio del agua, y después se utiliza K_w para calcular $[H^+]$.

17.22. Exprese las siguientes concentraciones de H^+ como pH: *a*) 1×10^{-3} M, *b*) 5.4×10^{-9} M.

a) $\text{pH} = -\log[H^+] = 3$, *b*) $\text{pH} = -\log[H^+] = 8.27$.

Se teclea la concentración molar en la calculadora y se oprime el botón "log". Recuerde invertir el signo del resultado, porque obtener $-\log[H^+]$ equivale a $-1 \times \log[H^+]$.

17.23. Calcule los valores de pH (con 100% de ionización) de: *a*) ácido 4.9×10^{-4} N, *b*) base 0.0016 N.

a) 3.31; *b*) 14 = pH + pOH es la relación que se necesita para este cálculo. Recuerde que *p* quiere decir "logaritmo negativo" de lo que siga. Entonces, pH = 14 − pOH y la concentración del ion hidróxido es un dato directo del problema. Entonces, pH = 14 − 2.8 = 11.2.

17.24. Transforme los siguientes valores de pH en valores de $[H^+]$: *a*) 4, *b*) 3.6.

a) Como $\text{pH} = -\log[H^+]$, entonces

$$-\text{pH} = \log[H^+]$$

Para llegar al resultado se obtiene el antilogaritmo de ambos lados. Entonces,

$$\text{antilog } -4 = [H^+] \qquad \text{(la tecla antilog es } 10^x\text{)}$$

$$[H^+] = 0.0001$$

b) Se emplea el mismo método que en *a*), y $[H^+] = 2.5 \times 10^{-4}$.

www.FreeLibros.com

17.25. ¿Cuál es el pH de: *a*) HCl 5.0×10^{-8} M, *b*) HCl 5.0×10^{-10} M?

a) Si sólo se considerara la contribución de HCl a la acidez de la disolución, $[H^+]$ sería 5.0×10^{-8} y el pH sería mayor que 7, lo cual indicaría un pH básico. Se debe considerar la aportación del agua a la acidez total, algo que no se tomó en cuenta en los problemas anteriores, porque los ácidos y las bases opacaron el efecto del agua. La contabilidad es la siguiente:

	H_2O	$\rightleftharpoons$	H^+	$+$	OH^-
A partir de HCl			5×10^8		
Cambio por la ionización del agua			$+x$		$+x$
En el equilibrio			$5 \times 10^8 + x$		x

$$K_w = [H^+][OH^-] = (5.0 \times 10^{-8} + x)(x) = 1.00 \times 10^{-14}$$

Para la ecuación cuadrática: $x = 7.8 \times 10^{-8}$ y, entonces, $[H^+] = 5.0 \times 10^{-8} + x = 1.28 \times 10^{-7}$, y

$$\text{pH} = -\log(1.28 \times 10^{-7}) = 6.89$$

b) Aunque aquí se podría utilizar el método que se usó en *a*), el problema se puede simplificar observando que el HCl está tan diluido que aporta poco a $[H^+]$ en comparación con la ionización del agua. Por consiguiente, se determina directamente que $[H^+] = 1.00 \times 10^{-7}$ y pH = 7.00.

HIDRÓLISIS

17.26. Calcule el grado de hidrólisis en una disolución de NH_4Cl 0.0100 M. Para el NH_3, $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$.

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$$

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

De acuerdo con la ecuación de la reacción se forman cantidades iguales de NH_3 y de H^+. Sea $x = [NH_3] = [H^+]$.

$$[NH_4^+] = 0.0100 - x \approx 0.0100$$

y

$$K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} \quad \text{se transforma en} \quad 5.7 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.0100} \quad \text{entonces} \quad x = 2.4 \times 10^{-6}$$

Verificación de la aproximación: x es muy pequeña en comparación con 0.0100.

$$\text{Fracción hidrolizada} = \frac{\text{cantidad hidrolizada}}{\text{cantidad total}} = \frac{2.4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}}{0.0100 \text{ mo/L}} = 1.4 \times 10^{-4} \quad \text{es decir} \quad 0.24\%$$

17.27. Calcule $[OH^-]$ en una disolución de NaOCN 1.00 M; para HOCN, $K_a = 3.5 \times 10^{-4}$.

$$OCN^- + H_2O \rightleftharpoons HOCN + OH^-$$

$$K_b = \frac{[HOCN][OH^-]}{[OCN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{3.5 \times 10^{-4}} = 2.9 \times 10^{-11}$$

www.FreeLibros.com

Ya que la fuente de OH^- y HOCN es la reacción de hidrólisis, esos iones deben existir en concentraciones iguales. Sea $x = [OH^-] = [HOCN]$. Entonces,

$$[OCN^-] = 1.00 - x \approx 1.00$$

y

$$K_b = 2.9 \times 10 = \frac{x^2}{1.00} \qquad \text{se transforma en} \qquad x = [OH^-] = 5.4 \times 10^{-6}$$

Verificación de la aproximación: x es muy pequeña en comparación con 1.00.

17.28. La constante de ionización ácida (hidrólisis) del Zn^{2+} es 3.3×10^{-10}. *a*) Calcule el pH de una disolución de $ZnCl_2$ 0.0010 M. *b*) ¿Cuál es la constante de disociación básica del $Zn(OH)^+$?

a) $$Zn^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)^+ + H^+ \qquad K_a = \frac{[Zn(OH)^+][H^+]}{[Zn^{2+}]} = 3.3 \times 10^{-10}$$

Sea $x = [Zn(OH)^+] = [H^+]$. Entonces, $[Zn^{2+}] = 0.0010 - x \approx 0.0100$, y

$$\frac{x^2}{0.0100} = 3.3 \times 10^{-10} \quad \text{o bien} \quad x = [H^+] = 5.7 \times 10^{-7}$$

$$pH = -\log(5.7 \times 10^{-7}) = -\log\ 10^{-6.24} = 6.24$$

Verificación de la aproximación: x es muy pequeña en comparación con 0.0010.

b) $$Zn(OH)^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{3.3 \times 10^{-10}} = 3.0 \times 10^{-5}$$

17.29. Calcule el grado de hidrólisis y el pH de una disolución de $CH_3CO_2NH_4$ 0.0100 M. Para el CH_3CO_2H, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ y K_b para el NH_3 también es 1.75×10^{-5}.

Este problema ilustra un caso en que se hidrolizan tanto el catión como el anión.

$$\text{Para el } NH_4^+: \qquad K_a = \frac{K_w}{K_{b(NH_3)}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

$$\text{Para el } CH_3CO_2^-: \qquad K_b = \frac{K_w}{K_{a(CH_3CO_2H)}} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

Por coincidencia, las constantes de hidrólisis de estos dos iones son idénticas. Por consiguiente, la producción de H^+ por hidrólisis del NH_4^+ debe ser exactamente igual a la producción de OH^- por la hidrólisis del $CH_3CO_2^-$. El H^+ y el OH^- formados por la hidrólisis se neutralizan entre sí y se mantiene el equilibrio original del agua. La disolución es neutra; $[H^+] = [OH^-] = 1.00 \times 10^{-7}$; el pH es 7.00.

Para la hidrólisis de NH_4^+,

$$\frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = K_a = 5.7 \times 10^{-10}$$

Sea $x = [NH_3]$. Entonces, $0.0100 - x = [NH_4^+]$ y

$$\frac{x(1.00 \times 10^{-7})}{0.0100 - x} = 5.7 \times 10^{-10} \quad \text{o sea,} \quad x = 5.7 \times 10^{-5}$$

$$\text{Porcentaje de } NH_4^+ \text{ hidrolizado} = \frac{5.7 \times 10^{-5}}{0.0100} \times 100\% = 0.57\%$$

www.FreeLibros.com

El porcentaje de hidrólisis del acetato también debe ser 0.57%, porque la constante de equilibrio para su hidrólisis es igual que para el NH_4^+.

Al comparar los resultados de este problema con los del problema 17.26 se observa que el porcentaje de hidrólisis del NH_4^+ es mayor en presencia de un anión que se hidroliza (como el acetato). La razón es que la remoción de algunos de los productos de las dos hidrólisis, H^+ y OH^-, debida a la reacción de equilibrio del agua ($H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$), permite que las dos hidrólisis se efectúen en mayor grado.

17.30. Calcule el pH de una disolución de NH_4OCN 0.100 M. Para NH_3, $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$, y para HOCN, $K_a = 3.5 \times 10^{-4}$.

Como en el problema 17.29 se hidrolizan el catión y el anión. Como el NH_3 es una base más débil que el HOCN como ácido se hidroliza el NH_4^+ más que el OCN^-, y el pH de la disolución es menor que 7. Para conservar la neutralidad eléctrica no puede haber una diferencia apreciable entre $[NH_4^+]$ y $[OCN^-]$. (Si hubiera una diferencia se podría deber a la $[H^+]$ o a la $[OH^-]$.) Por consiguiente, $[NH_3]$ debe ser prácticamente igual a [HOCN], y en este problema se supondrá que son iguales.

Sea $x = [NH_3] = [HOCN]$; entonces $0.100 - x = [NH_4^+] = [OCN^-]$.

$$\text{Para } [NH_4^+]: \qquad K_a = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

y

$$[H^+] = (5.7 \times 10^{-10})\left(\frac{0.100 - x}{x}\right) \tag{1}$$

$$\text{Para } OCN^-: \qquad K_b = \frac{[HOCN][OH^-]}{[OCN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{3.5 \times 10^{-4}} = 2.9 \times 10^{-11}$$

y

$$[OH^-] = (2.9 \times 10^{-11})\left(\frac{0.100 - x}{x}\right) \tag{2}$$

Al dividir (*1*) entre (*2*),

$$\frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{5.7 \times 10^{-10}}{2.9 \times 10^{-11}} = 19.7 \tag{3}$$

También, $[H^+]$ y $[OH^-]$ deben satisfacer la ecuación de K_w:

$$[H^+][OH^-] = K_w = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

Se multiplican las ecuaciones (*3*) y (*4*) para obtener:

$$[H^+]^2 = 19.7 \times 10^{-14} \qquad [H^+] = 4.4 \times 10^{-7} \qquad \text{pH} = -\log[H^+] = 6.36$$

Verificación de la hipótesis: La hipótesis de que $[NH_3] = [HOCN]$ es válida sólo si $[H^+]$ y $[OH^-]$ son mucho menores que $[NH_3]$ y [HOCN]. Se despeja x, para obtener $[NH_3]$ o [HOCN]. De acuerdo con (*1*),

$$x = \frac{(5.7 \times 10^{-10})(0.100 - x)}{[H^+]} = \frac{(5.7 \times 10^{-10})(0.100 - x)}{4.4 \times 10^{-7}} \approx 1.3 \times 10^{-4} \tag{5}$$

Tanto $[H^+]$ como $[OH^-]$ son pequeñas en comparación con x.

De acuerdo con el resultado de este problema, parece que el pH es independiente de la concentración de NH_4OCN y eso es cierto a concentraciones suficientemente grandes. Sin embargo, x decrece al bajar la concentración inicial, como indica (*5*), y entonces, a concentraciones mucho menores, ya no son válidas las hipótesis simplificadoras. *Nota:* El problema se puede resolver basándose en la conservación de la carga eléctrica, pero la solución se vuelve muy complicada.

www.FreeLibros.com

ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

17.31. Calcule $[H^+]$ de H_2S 0.10 M. Para el H_2S, $K_1 = 1.0 \times 10^{-7}$ y $K_2 = 1.2 \times 10^{-13}$.

Con mucho margen, la mayor parte del H^+ proviene de la primera ionización: $H_2S \rightleftharpoons H^+ + S^-$, porque K_1 es mucho mayor que K_2.

Sea $x = [H^+] = [HS^-]$. Entonces, $[H_2S] = 0.10 - x \approx 0.10$.

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad \text{o sea} \quad 1.0 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{0.10} \quad \text{o sea} \quad x = 1.0 \times 10^{-4}$$

Verificación de las hipótesis: 1) definitivamente, x es pequeña en comparación con 0.10. 2) Para el valor anterior de $[H^+]$ y $[HS^-]$, el grado de la segunda disociación es:

$$[S_2^-] = \frac{K_2[HS^-]}{[H^+]} = \frac{(1.2 \times 10^{-13})(1.0 \times 10^{-4})}{(1.0 \times 10^{-4})} = 1.2 \times 10^{-13}$$

El grado de la segunda disociación es tan pequeño que $[HS^-]$ no disminuye ni $[H^+]$ aumenta, ambas calculadas con la primera disociación en grado apreciable. Observe que en una disolución de un ácido poliprótico, la concentración de la base conjugada que resulta en la segunda disociación es igual a K_2. Este resultado es general, siempre que el grado de la segunda disociación sea menor que el 5% (una aplicación de la regla del 5%).

17.32. Calcule la concentración de $o\text{-}C_6H_4(C_2O_4)^2$ *a*) en $o\text{-}C_6H_4(CO_2H)_2$ 0.010 M, *b*) en una disolución de $o\text{-}C_6H_4(CO_2H)_2$ 0.10 M y HCl 0.020 M. Las constantes de disociación del ácido ftálico, $o\text{-}C_6H_4(CO_2H)_2$, son

$$o\text{-}C_6H_4(CO_2H)_2 \rightleftharpoons H^+ + o\text{-}C_6H_4(C_2O_4)^- \qquad K_1 = 1.3 \times 10^{-3}$$
$$o\text{-}C_6H_4(C_2O_4)^{2-} \rightleftharpoons H^+ + o\text{-}C_6H_4(C_2O_4)^{2-} \qquad K_2 = 3.9 \times 10^{-6}$$

a) Si no hubiera segunda disociación, la $[H^+]$ se podría calcular con base en K_1.

$$\frac{x^2}{0.010 - x} = 1.3 \times 10^{-3} \quad \text{es decir,} \quad x = [H^+] = o\text{-}C_6H_4(C_2O_4H)^- = 3.0 \times 10^{-3}$$

Observe que fue necesario resolver la ecuación cuadrática para obtener x. Si se supone que la segunda disociación no afecta en forma apreciable las concentraciones $[H^+]$ o $[o\text{-}C_6H_4(C_2O_4H)^-]$, entonces:

$$[o\text{-}C_6H_4(C_2O_4)^{2-}] = \frac{K_2\,[o\text{-}C_6H_4(C_2O_4H)^-]}{[H^+]} = \frac{(3.9 \times 10^{-6})(3.0 \times 10^{-3})}{3.0 \times 10^{-3}} = 3.9 \times 10^{-3}$$

Verificación de la hipótesis: El grado de la segunda disociación en relación con la primera es suficientemente pequeño como para validar la hipótesis, como se ve a continuación:

$$\frac{3.9 \times 10^{-6}}{3.0 \times 10^{-3}} = 1.3 \times 10^{-3} \qquad \text{o sea} \qquad 0.13\%$$

b) Puede suponerse que toda la $[H^+]$ en la disolución proviene del HCl. También, esta gran concentración de ion común reduce la ionización del ácido ftálico, por lo que se puede suponer que $[C_6H_4(C_2O_4H)^-] = 0.010$. La mejor ecuación para resolver el problema es la de K_1K_2, porque en esa ecuación se conocen todas las concentraciones excepto una.

$$\frac{[H^+]^2\,[o\text{-}C_6H_4(C_2O_4)^{2-}]}{[o\text{-}C_6H_4(CO_2H)_2]} = K_1K_2 = (1.3 \times 10^{-3})(3.9 \times 10^{-6}) = 5.1 \times 10^{-9}$$

$$[o\text{-}C_6H_4(C_2O_4)^{2-}] = \frac{(5.1 \times 10^{-9})[o\text{-}C_6H_4(CO_2H)_2]}{[H^+]^2} = \frac{(5.1 \times 10^{-9})(0.010)}{(0.020)^2} = 1.3 \times 10^{-7}$$

www.FreeLibros.com

Verificación de la hipótesis: Al despejar la primera ionización,

$$[o\text{-}C_6H_4(C_2O_4H)^-] = \frac{K_1[o\text{-}C_6H_4(CO_2H)_2]}{[H^+]} = \frac{(1.3 \times 10^{-3})(0.010)}{0.020} = 6.5 \times 10^{-4}$$

La cantidad de H^+ aportada por esta disociación es 6.5×10^{-4} mol/L, menor que el 10% de la cantidad aportada por el HCl (0.020 mol/L). La cantidad de H^+ aportada por la segunda disociación es todavía menor.

17.33. Calcule el grado de hidrólisis de K_2CrO_4 0.005 M. Las constantes de ionización del H_2CrO_4 son $K_1 = 0.18$ y $K_2 = 3.2 \times 10^{-7}$.

La hidrólisis de los ácidos polipróticos es exactamente igual que la de sus sales, y la reacción se efectúa en etapas sucesivas. La extensión de la segunda etapa en general es muy pequeña en comparación con la primera. Esto es especialmente válido en el presente caso, donde el H_2CrO_4 es un ácido bastante fuerte, por su primera ionización, y es mucho más débil en su segunda ionización. La ecuación que interesa es:

$$CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-$$

que indica que el ácido conjugado del CrO_4^{2-} que se hidroliza es $HCrO_4^-$. Como la constante de ionización del $HCrO_4^-$ es K_2, la constante de hidrólisis básica de la reacción es K_w/K_2.

$$\frac{[OH^-][HCrO_4^-]}{[CrO_4^{2-}]} = K_b = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{3.2 \times 10^{-7}} = 3.1 \times 10^{-8}$$

Sea $x = [OH^-] = [HCrO_4^-]$. Entonces, $[CrO_4^{2-}] = 0.005 - x \approx 0.005$, y

$$\frac{x^2}{0.005} = 3.1 \times 10^{-8} \qquad \text{o sea} \qquad x = 1.2 \times 10^{-5}$$

$$\text{Fracción hidrolizada} = \frac{1.2 \times 10^{-5}}{0.005} = 2.4 \times 10^{-3} \qquad \text{o sea} \qquad 0.24\%$$

Verificación de la hipótesis: x es muy pequeña en comparación con 0.005.

17.34. ¿Cuál es el pH de Na_2S 0.0050 M? Para el H_2S, $K_1 = 1.0 \times 10^{-7}$ y $K_2 = 1.2 \times 10^{-13}$.

Como en el problema 17.33, la primera etapa de la hidrólisis, que produce HS^-, supera con mucho la segunda etapa.

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$$

$$K_b = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]} = \frac{K_w}{K_2} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.2 \times 10^{-13}} = 8.3 \times 10^{-2}$$

Debido al gran valor de K_b, no se puede suponer que la concentración de S^{2-} en el equilibrio sea aproximadamente 0.0050 mol/L. De hecho, la hidrólisis es tan extensa, que la mayor parte del S^{2-} se convierte en HS^-.

Sea $x = [S^{2-}]$, entonces $[HS^-] = [OH^-] = 0.0050 - x$, y

$$\frac{(0.0050 - x)^2}{x} = 8.3 \times 10^{-2} \qquad \text{entonces} \qquad x = 2.7 \times 10^{-4}$$

$$[OH^-] = 0.0050 - 2.7 \times 10^{-4} = 0.0047$$

$$\text{pOH} = -\log(4.77 \times 10^{-4}) = 2.33 \qquad \text{y} \qquad \text{pH} = 14.00 - 2.33 = 11.67$$

Verificación de la hipótesis: Considere la segunda etapa de la hidrólisis:

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-7}} = 1.0 \times 10^{-7}$$

www.FreeLibros.com

Se despeja $[H_2S]$ suponiendo que los valores de $[OH^-]$ y $[HS^-]$ son los que ya se calcularon.

$$[H_2S] = \frac{K_b[HS^-]}{[OH^-]} = \frac{(1.0 \times 10^{-7})(4.7 \times 10^{-3})}{4.7 \times 10^{-3}} = 1.0 \times 10^{-7}$$

El grado de la segunda hidrólisis, 1.6×10^{-7}, es muy pequeño en comparación con el de la primera hidrólisis, 4.7×10^{-3}.

17.35. Calcule $[H^+]$, $[H_2PO_4^-]$, $[HPO_4^{2-}]$ y $[PO_4^{3-}]$ en H_3PO_4 0.0100 M. Los valores de K_1, K_2 y K_3 son, respectivamente, 7.52×10^{-3}, 6.23×10^{-8} y 4.5×10^{-13}.

Se partirá de la hipótesis de que H^+ proviene principalmente de la primera etapa de la disociación y que la concentración de cualquier anión que se forme en una etapa de una ionización no se ve disminuida apreciablemente por la segunda etapa de la ionización.

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = 7.52 \times 10^{-3}$$

Sean $[H^+] = [H_2PO_4^-] = x$. Entonces $[H_3PO_4] = 0.0100 - x$, y

$$\frac{x^2}{0.0100 - x} = 7.5 \times 10^{-3} \qquad \text{o sea} \qquad x = 0.0057$$

A continuación se despeja $[HPO_4^{2-}]$ con los valores anteriores de $[H^+]$ y $[H_2PO_4^-]$.

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + [HPO_4^{2-}] \qquad K_1 = 6.23 \times 10^{-8}$$

$$[HPO_4^{2-}] = \frac{K_2[H_2PO_4^-]}{[H^+]} = \frac{(6.23 \times 10^{-8})(0.0057)}{0.0057} = 6.23 \times 10^{-8}$$

Verificación de la hipótesis: El grado de la segunda disociación, 6.23×10^{-8}, es muy pequeño en comparación con el de la primera, 5.7×10^{-3}.

El siguiente paso sería efectuar los mismos cálculos usando K_3 y su reacción correspondiente, pero se observa que K_3 es muy pequeña en comparación con K_2 y es de esperar que los valores que se calculen sean de poca importancia en comparación con los resultados para los valores anteriores de K.

17.36. ¿Cuál es el pH de $NaHCO_3$ 0.0100 M? Para el H_2CO_3, K_1 y K_2 son 4.3×10^{-7} y 5.61×10^{-11}, respectivamente.

(*Nota:* El H_2CO_3 en disolución acuosa está en equilibrio con CO_2 disuelto, que es la especie principal. El valor de K_1 que se menciona aquí se basa en la concentración total de estas dos especies neutras. Como no influye sobre la estequiometría o el balance de cargas, el problema se puede resolver como si todas las especies neutras estuvieran en la forma de H_2CO_3.)

Este problema es un tanto similar al 17.30, porque hay una reacción que tiende a hacer ácida la disolución (la K_2 de disociación ácida del HCO_3^- para formar H^+) y otra reacción que tiende a hacer básica la disolución (la hidrólisis del HCO_3^-).

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_2 = 5.61 \times 10^{-11} \qquad (1)$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3 \qquad K_b = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.3 \times 10^{-7}} = 2.3 \times 10^{-8} \qquad (2)$$

Se observa que la constante de hidrólisis para la reacción (*2*) está relacionada con K_1, porque tanto la hidrólisis como el equilibrio de K_1 implican al H_2CO_3 y HCO_3^-. Se ve que la constante de equilibrio para la ecuación (*2*) es mayor que para la (*1*), y entonces el pH definitivamente será mayor que 7.

Se supone que después de la neutralización de ambas especies, las concentraciones $[H^+]$ y $[OH^-]$ son tan pequeñas que no tienen efecto apreciable sobre el balance de la carga iónica. En consecuencia, la neutralidad eléctrica se puede conservar manteniendo una carga aniónica total fija entre las diversas especies de carbonato. Eso es cierto porque la carga catiónica sigue siendo 0.0100 M, que es la concentración de Na^+, independientemente de los equilibrios ácido-base. En otras palabras, por cada carga negativa que se elimina por la conversión de HCO_3^- en H_2CO_3, se crea otra carga negativa al convertir HCO_3^- en CO_3^{2-}.

www.FreeLibros.com

Lo anterior conduce a las siguientes condiciones:

$$[H_2CO_3] = [CO_3^{2-}] = x \qquad \text{y} \qquad [HCO_3^-] = 0.0100 - 2x \approx 0.0100$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H^+]x}{0.0100} = 5.61 \times 10^{-11} \tag{3}$$

$$K_b = \frac{[OH^-][H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{[OH^-]x}{0.0100} = 2.3 \times 10^{-8} \tag{4}$$

Se multiplica (*3*) por (*4*) recordando que $[H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$. Entonces,

$$\frac{(1.00 \times 10^{-14})x^2}{(0.0100)^2} = (5.61 \times 10^{-11})(2.3 \times 10^{-8}) \qquad \text{es decir,} \qquad x = 1.14 \times 10^{-4}$$

Verificación provisional: $2x$ es pequeño en comparación con 0.0100.

Regresando ahora a (*3*),

$$[H^+] = \frac{(5.61 \times 10^{-11})[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{(5.61 \times 10^{-11})(0.0100)}{1.14 \times 10^{-4}} = 4.9 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log(4.9 \times 10^{-9}) = 8.31$$

Verificación final: Tanto $[H^+]$ como $[OH^-]$ son pequeñas en comparación con x y no tendrán un efecto apreciable sobre el balance de cargas eléctricas.

En forma alternativa, se podría haber calculado $[H^+]$ sólo con K_1; el resultado hubiera sido el mismo.

DISOLUCIONES REGULADORAS, INDICADORES Y TITULACIÓN

17.37. Se desea preparar una disolución reguladora de pH 8.50. *a*) A partir de 0.0100 mol de KCN y con reactivos inorgánicos comunes en el laboratorio, ¿cómo se prepara 1 L de la disolución reguladora? Para HCN, $K_a = 4.93 \times 10^{-10}$. *b*) ¿Cuánto cambiaría el pH al agregar 5×10^{-5} mol de $HClO_4$ a 100 mL de la disolución reguladora? *c*) ¿Cuánto cambiaría el pH al agregar 5×10^{-5} mol de NaOH a 100 mL de la disolución reguladora? *d*) ¿Cuánto cambiaría el pH al agregar 5×10^{-5} mol de NaOH a 100 mL de agua pura?

a) Para calcular $[H^+]$ que se busca:

$$\log[H^+] = -\text{pH} = -8.50$$

Se obtiene el antilogaritmo de ambos lados:

$$[H^+] = 3.2 \times 10^{-9}$$

Se podría preparar la disolución reguladora mezclando CN^- (base débil, usando una sal fuerte, como el KCN, porque se ioniza por completo) con HCN (ácido débil) en las proporciones adecuadas para satisfacer la K_a del HCN.

$$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^- \qquad K_a = 4.93 \times 10^{-10} = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

y al reorganizar y despejar,

$$\frac{[CN^-]}{[HCN]} = \frac{K_a}{[H^+]} = \frac{4.93 \times 10^{-10}}{3.2 \times 10^{-9}} = 0.154 \tag{1}$$

www.FreeLibros.com

Se puede alcanzar la relación de CN^- a HCN (0.154:1) si algo del CN^- se neutraliza con un ácido fuerte, como el HCl, para formar una cantidad equivalente de HCN. El cianuro total disponible para ambas formas es 0.0100 mol. Sea x = [HCN]; entonces $[CN^-] = 0.0100 - x$. Al sustituir en la ecuación (*1*) anterior,

$$\frac{0.0100 - x}{x} = 0.154 \quad \text{entonces} \quad x = 0.0087 \quad \text{y} \quad 0.0100 - x = 0.0013$$

La disolución reguladora se puede preparar disolviendo 0.0100 mol de KCN y 0.0087 mol de HCl en suficiente agua para tener 1 L de disolución.

b) 100 mL de la disolución reguladora contienen:

$$(0.0087\,\text{mol/L})(0.100\,\text{L}) = 8.7 \times 10^{-4}\,\text{mol de HCN}$$

y

$$(0.0013\,\text{mol/L})(0.100\,\text{L}) = 1.3 \times 10^{-4}\,\text{mol de } CN^-$$

La adición de 5×10^{-5} mol de ácido fuerte convierte más CN^- en HCN. La cantidad de HCN será:

$$(8.7 \times 10^{-4}) + (0.5 \times 10^{-4}) = 9.2 \times 10^{-4}\,\text{mol de HCN}$$

y la cantidad de CN^- será:

$$(1.3 \times 10^{-4}) - (0.5 \times 10^{-4}) = 0.8 \times 10^{-4}\,\text{mol de } CN^-$$

Sólo se necesita la relación de las dos concentraciones.

$$[H^+] = K_a \frac{[\text{HCN}]}{[CN^-]} = (4.93 \times 10^{-10})\left(\frac{9.2}{0.8}\right) = 5.7 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log\,(5.7 \times 10^{-9}) = 8.24$$

La disminución del pH causada por la adición del ácido es $8.50 - 8.24 = 0.26$ unidades de pH.

c) La adición de 5×10^{-5} mol de una base fuerte convertirá una cantidad equivalente de HCN en CN^-.

$$\text{HCN:} \quad \text{Cantidad resultante} = (8.7 \times 10^{-4}) - (0.5 \times 10^{-4}) = 8.2 \times 10^{-4}\,\text{mol}$$

$$CN^-: \quad \text{Cantidad resultante} = (1.3 \times 10^{-4}) - (0.5 \times 10^{-4}) = 1.8 \times 10^{-4}\,\text{mol}$$

$$[H^+] = K_a \frac{[\text{HCN}]}{[CN^-]} = (4.93 \times 10^{-10})\left(\frac{8.2}{1.8}\right) = 2.2 \times 10^{-9}$$

$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log\,(2.2 \times 10^{-9}) = 8.66$$

El aumento del pH causado por la adición de la base es $8.66 - 8.50 = 0.16$ unidades de pH.

d)

$$[OH^-] = \frac{5 \times 10^{-5}\,\text{mol}}{0.100\,\text{L}} = 5 \times 10^{-4}$$

$$\text{pOH} = -\log[OH^-] = -\log\,(5 \times 10^{-4}) = 3.30$$

y

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14.00 - 3.30 = 10.70$$

El agua pura tiene un pH de 7.00. El aumento causado por la adición de la base es $10.70 - 7.00 = 3.70$ unidades de pH. Observe que el aumento es grande en comparación con el aumento obtenido en la disolución reguladora. Recuerde que una disolución reguladora es capaz de absorber iones hidrógeno o hidróxido y cambiar muy poco el pH; el agua pura no lo puede hacer.

www.FreeLibros.com

17.38. Si se agregara 0.00010 mol de H_3PO_4 a una disolución bien regulada a un pH = 7.00, ¿cuáles serían las proporciones relativas de las cuatro formas: H_3PO_4, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-}? $K_1 = 7.52 \times 10^{-3}$; $K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$ y $K_3 = 4.5 \times 10^{-13}$.

En el problema anterior se esperaba un pequeño cambio de pH, pero en éste se puede suponer que el pH no cambia por la adición de la muy pequeña cantidad de ácido fosfórico indicada, porque la disolución está "bien regulada", lo que quiere decir que es en extremo resistente a un cambio de pH. Entonces, si $[H^+]$ está fija, la relación de dos de las concentraciones que se buscan se puede calcular a partir de cada una de las ecuaciones de la constante de ionización.

$\frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = K_1$	$\frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = K_2$	$\frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = K_3$
$\frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{[H^+]}{K_1}$	$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{[H^+]}{K_2}$	$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{[H^+]}{K_3}$
$\frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = \frac{1.00\times10^{-7}}{7.52\times10^{-3}}$	$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = \frac{1.00\times10^{-7}}{6.23\times10^{-8}}$	$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = \frac{1.00\times10^{-7}}{4.5\times10^{-13}}$
$\frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} = 1.33 \times 10^{-5}$	$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = 1.61$	$\frac{[HPO_4^{2-}]}{[PO_4^{3-}]} = 2.2 \times 10^{-5}$

Como la relación $[H_3PO_4]/[H_2PO_4^-]$ es muy pequeña y la relación $[HPO_4^{2-}]/[PO_4^{3-}]$ es muy grande, prácticamente todo el material existirá en la forma de $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}. La suma de las cantidades de esos dos iones será prácticamente igual a 0.00010 mol. Si el volumen total es 1 L, la suma de las concentraciones de esos dos iones será 0.00010 M.

Sea $x = [HPO_4^{2-}]$; entonces $[H_2PO_4^-] = 0.00010 - x$. Entonces,

$$\frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} = 1.61 \qquad \text{por sutitución} \qquad \frac{0.00010 - x}{x} = 1.61$$

$$\text{Se despeja} \qquad x = [HPO_4^{2-}] = 3.8 \times 10^{-5}$$

$$[H_2PO_4^-] = 0.00010 - x = 6.2 \times 10^{-5}$$

$$[H_3PO_4] = (1.33 \times 10^{-5})[H_2PO_4^-] = (1.33 \times 10^{-5})(6.2 \times 10^{-5}) = 8.2 \times 10^{-10}$$

$$[PO_4^{3-}] = \frac{[HPO_4^{2-}]}{2.2 \times 10^5} = \frac{3.8 \times 10^{-5}}{2.2 \times 10^5} = 1.7 \times 10^{-10}$$

Por comodidad, se seleccionó un volumen total de 1 L para ilustrar las concentraciones relativas. Sin embargo, las mismas *relaciones* de concentraciones serían válidas para cualquier elección razonable de volumen total.

17.39. Para CH_3CO_2H, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$. Una muestra de 40.0 mL de ácido acético 0.0100 M se titula con NaOH 0.0200 M. Calcule el pH cuando se hayan añadido: *a*) 3.0 mL; *b*) 10.0 mL; *c*) 20.0 mL; *d*) 30.0 mL de disolución de NaOH.

Las diversas cantidades de las múltiples especies en función del volumen creciente se pueden rastrear con un sistema de contabilidad como el de la tabla 17-2.

Observe que la cantidad de ácido acético neutralizada (cantidad de $CH_3CO_2^-$) es función de la cantidad de OH^- agregada, hasta la neutralización completa. El OH^- adicional, al no tener más ácido para neutralizar, se acumula en la disolución. Hasta el punto final, la cantidad de CH_3CO_2H residual se obtiene tan sólo restando la cantidad de $CH_3CO_2^-$ de la cantidad inicial de CH_3CO_2H. Sin embargo, en el punto final y más allá, $[CH_3CO_2H]$ no se puede igualar a cero, sino que se debe restar del equilibrio de la hidrólisis.

a) y *b*). Los valores numéricos de las concentraciones no se necesitan para estas partes del problema; sin embargo, sí se requiere la relación del ácido conjugado entre la base.

	a)	*b*)
$[H^+] = \frac{K_a[CH_3CO_2H]}{[CH_3CO_2^-]}$	$\frac{(1.75 \times 10^{-5})(3.40)}{0.60} = 9.9 \times 10^{-5}$	$\frac{(1.75 \times 10^{-5})(2.00)}{2.00} = 1.75 \times 10^{-5}$
$pH = -\log [H^+]$	4.00	4.76

www.FreeLibros.com

Tabla 17-2

		a)	*b*)	*c*)	*d*)
Cantidad agregada de base/L	0	0.0300	0.0100	0.0200	0.0300
Volumen total en L	0.0400	0.0430	0.0500	0.0600	0.0700
$n(CH_3CO_2H)$ antes de la neutralización	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}
$n(OH^-)$ agregado (línea 1×0.0200 M)	0.00×10^{-4}	0.60×10^{-4}	2.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	6.00×10^{-4}
$n(CH_3CO_2^-)$ formado	0.0×10^{-4}	0.60×10^{-4}	2.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}	4.00×10^{-4}
$n(CH_3CO_2H)$ residual	4.00×10^{-4}	3.40×10^{-4}	2.00×10^{-4}	x	y
$n(OH^-)$ en exceso					2.00×10^{-4}

c)
$$[CH_3CO_2^-] = \frac{4.00 \times 10^{-4\,\text{mol}}}{0.0600\,\text{L}} = 6.7 \times 10^{-3}\,\text{M}$$

La disolución en el punto final es $C_2H_3CO_2Na$ 6.7×10^{-3} M; si se examina su hidrólisis:

$$CH_3CO_2^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2H + OH^-$$

Sean $[CH_3CO_2H] = [OH^-] = x$, y $[CH_3O_2^-] = 6.7 \times 10^{-3} - x \approx 6.7 \times 10^{-3}$. Entonces

$$\frac{[CH_3CO_2H][OH^-]}{[CH_3CO_2^-]} = \frac{x^2}{6.7 \times 10^{-3}} = K_b = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} \qquad \text{es decir} \quad x = 1.96 \times 10^{-6}$$

Verificación de la hipótesis: x es muy pequeña en comparación con 6.7×10^{-3}.

$$\text{pOH} = -\log[OH^-] = -\log(1.9 \times 10^{-6}) = 5.72$$
$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14 - 5.72 = 8.28$$

d) Para el OH^- adicional al necesario para neutralizar todo el ácido acético, ya se sabe que:

$$[OH^-] = \frac{2.0 \times 10^{-4}\,\text{mol}}{0.070\,\text{L}} = 2.9 \times 10^{-3}\,\text{mol/L}$$
$$\text{pOH} = -\log[OH^-] = -\log\ 2.9 \times 10^{-3} = 2.54 \qquad \text{y} \qquad \text{pH} = 14.00 - 2.54 = 11.46$$

17.40. Calcule un punto de la curva de titulación de 50.0 mL de ácido cloroacético, $ClCH_2CO_2H$, 0.0100 M que corresponda a la adición de 2.0 mL de NaOH 0.0100 M. Para el ácido, $K_a = 1.40 \times 10^{-3}$.

En este problema no funciona la hipótesis simplificadora del problema 17.39. Si la cantidad de ion cloroacetato que se forma fuera equivalente a la cantidad de NaOH agregada, se tendrían:

Cantidad de OH^- adicionada = (0.0020 L) (0.010 mol/L) 2.0×10^{-5} mol =

Volumen total = 0.0520 L

$$[ClCH_2CO_2^-] = \frac{2.0 \times 10^{-5}\,\text{mol}}{0.0520\,\text{L}} = 3.8 \times 10^{-4}\,\text{M} \qquad (1)$$

$$[ClCH_2CO_2H] = \frac{(0.0500\,\text{L})(0.0100\,\text{mol/L})}{0.0520\,\text{L}} - 3.8 \times 10^{-4}\,\text{M} = 9.2 \times 10^{-3}\,\text{M} \qquad (2)$$

$$[H^+] = \frac{K_a[ClCH_2CO_2H]}{[ClCH_2CO_2^-]} = \frac{(1.40 \times 10^{-3})(9.2 \times 10^{-3})}{3.8 \times 10^{-4}} = 3.4 \times 10^{-2}\,\text{M} \qquad (3)$$

www.FreeLibros.com

Este resultado simplemente no es correcto, porque no es posible que $[H^+]$ sea mayor que la concentración molar inicial del ácido. Aparentemente, la cantidad de ion cloroacetato es mayor que la cantidad equivalente de base agregada. Esto se relaciona con la gran acidez del ácido y con su apreciable ionización, aun antes de iniciar la titulación. Matemáticamente eso se toma en cuenta con una ecuación de neutralidad eléctrica, según la cual debe haber cantidades iguales de cationes y aniones en la disolución.

$$[H^+] + [Na^+] = [C_2H_2O_2Cl^-] + [OH^-] \qquad (4)$$

En este caso es seguro eliminar $[OH^-]$ en la ecuación (*4*), por ser mucho más pequeña que cualquiera de las demás. $[Na^+]$ se obtiene con la cantidad de NaOH agregada (se ioniza por completo) y el volumen total de la disolución.

$$[Na^+] = \frac{2.0 \times 10^{-5}}{0.0520} = 3.8 \times 10^{-4} \qquad (5)$$

El ion cloroacetato se calcula con las ecuaciones (*4*) y (*5*), sin considerar $[OH^-]$.

$$[ClCH_2CO_2^-] = 3.8 \times 10^{-4} + [H^+] \qquad (6)$$

La concentración de ácido no disociado es igual a la concentración molar total del mismo menos la $[ClCH_2CO_2^-]$.

$$[ClCH_2CO_2H] = \frac{(0.0100)(0.0500)}{0.0520} - (3.8 \times 10^{-2} + [H^+]) = 9.2 \times 10^{-3} - [H^+] \qquad (7)$$

Observe que las ecuaciones (*6*)y (*7*) son distintas de las (*1*) y (*2*) sólo porque incluyen términos de $[H^+]$.

Ahora, se puede regresar al equilibrio de ionización del ácido.

$$[H^+] = \frac{K_a[ClCH_2CO_2H]}{[ClCH_2CO_2^-]} = \frac{(1.40 \times 10^{-3})(9.2 \times 10^{-3} - [H^+])}{3.8 \times 10^{-4} + [H^+]}$$

La solución de la ecuación cuadrática es $[H^+] = 2.8 \times 10^{-3}$, y $pH = -\log[H^+] = 2.55$.

La complicación que se trató en este problema se presenta siempre que, durante una neutralización parcial, no se pueden ignorar $[H^+]$ u $[OH^-]$ en comparación con las concentraciones de otros iones en la disolución. Éste es el caso probable cuando se está cerca del inicio de la titulación de un ácido que sólo es moderadamente débil.

17.41. El valor de K_a de un indicador ácido-base es 3.0×10^{-5}. La forma ácida es roja y la forma básica es azul. *a*) ¿Cuánto debe variar el pH para pasar de 75% rojo a 75% azul? *b*) ¿Para cuál de las titulaciones que aparecen en la figura 17-1*a* y 17-1*b* tal indicador sería una buena opción?

a)
$$[H^+] = \frac{K_a[\text{ácido}]}{[\text{base}]}$$

$$75\%; \text{ rojo:} \quad [H^+] = \frac{(3.0 \times 10^{-5})(75)}{25} = 9.0 \times 10^{-5} \qquad pH = 4.05$$

$$75\% \text{ azul:} \quad [H^+] = \frac{(3.0 \times 10^{-5})(25)}{75} = 1.0 \times 10^{-5} \qquad pH = 5.00$$

El cambio en el pH es $5.00 - 4.05 = 0.95$ unidades de pH.

b) El indicador cambia de color entre pH = 4 y pH = 5 (figura 17-1*b*). Al usar HCl, el pH disminuye rápidamente en esta región; el indicador sería adecuado para los dos valores de pH. En la titulación de HCl con NaOH de la figura 17-1*a*, el pH aumenta rápidamente en esta región y se puede utilizar el indicador. Sin embargo, el indicador no sería adecuado para la titulación de $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$, porque cambiaría de rojo a azul antes de llegar al punto final.

www.FreeLibros.com

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

Notas:

1. Los valores numéricos para las constantes de equilibrio son distintos en varios libros. Los valores seleccionados para este texto son internamente consistentes y los resultados calculados se basan en los valores que aquí se mencionan. Se supone que la temperatura es 25°C, a menos que se indique específicamente lo contrario.
2. Algunos problemas al final de las secciones sobre ácidos y bases, hidrólisis, ácidos polipróticos y disoluciones reguladoras implican varios equilibrios. Se podrán omitir haciendo el tratamiento más sencillo de equilibrios iónicos.

ÁCIDOS Y BASES

17.42. Cierta reacción es catalizada por ácidos. Se encontró que la actividad catalítica de disoluciones acuosas de ácidos 0.1M es: HCl, HCOOH y CH_3CO_2H, en orden decreciente. La misma reacción ocurre en amoniaco anhidro, pero las disoluciones 0.1 M de los tres ácidos tienen casi el mismo efecto catalítico. Explique por qué.

Resp. El orden de actividad catalítica en agua es igual que el orden de acidez. En amoniaco anhidro, que es una base más fuerte que el agua (es decir, es un aceptor de protones más eficiente), todos esos ácidos son fuertes.

17.43. El aminoácido glicina existe principalmente en la forma $^+NH_3CH_2COO^-$. Escriba las fórmulas de: *a*) su base conjugada y *b*) el ácido conjugado de la glicina.

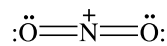
Resp. *a*) $NH_2CH_2COO^-$; *b*) $^+NH_3CH_2COOH$

17.44. En la reacción del BeF_2 con $2F^-$ para formar BeF_4^{2-}, ¿cuál reactivo es ácido de Lewis y cuál es base de Lewis?

Resp. El BeF_2 es el ácido y el F^- es la base.

17.45. El ácido conjugado del ácido nítrico pierde una molécula de agua en ciertos disolventes. Explique por qué la entidad que resulta puede seguir actuando como ácido de Lewis.

Resp. El $H_2NO_3^+$ sería el ácido conjugado del ácido nítrico (el resultado de $HNO_3 + H^+$). Entonces, $H_2NO_3^+ \rightarrow H_2O + NO_2^+$ (vea el ion nitronio a continuación).



El nitrógeno puede pasar de la hibridación *sp* a sp^3, proporcionando un orbital vacío a un par electrónico de la base. (Observe el comportamiento parecido del CO_2 en el problema 17.8.)

17.46. ¿Es el ácido acético un ácido más débil o más fuerte en los disolventes siguientes, que si se disolviera en agua? *a*) Hidracina, N_2H_4; *b*) dióxido de azufre, SO_2; *c*) metanol, CH_3OH; *d*) cianuro de hidrógeno líquido, HCN; *e*) ácido sulfúrico líquido, H_2SO_4.

Resp. *a*) más fuerte; *b*) más débil; *c*) más débil; *d*) más débil; *e*) más débil

17.47. La constante de autoionización del ácido fórmico puro, $K = [HCOOH_2^+][HCOO^-]$, se ha estimado como 10^{-6} a temperatura ambiente. ¿Qué porcentaje de moléculas de ácido fórmico, del ácido fórmico puro, HCOOH, se convierte al ion formiato? La densidad del ácido fórmico es 1.22 g/mL.

Resp. 0.004%

17.48. Calcule la constante de ionización del ácido fórmico, HCOOH, que se ioniza 4.2% en disoluciones 0.10 M.

Resp. 1.8×10^{-4}

17.49. Una disolución de ácido acético está 1.0% ionizada. ¿Cuál debe ser la concentración de ácido acético y $[H^+]$ de la disolución? Para CH_3CO_2H, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ M.

Resp. CH_3CO_2H 0.17 M, $[H^+]$ 1.7×10^{-3} M

17.50. La constante de ionización del amoniaco en agua es 1.75×10^{-5}. Calcule: *a*) el grado de ionización y *b*) $[OH^-]$ de una disolución de NH_3 0.08 M.

Resp. *a*) 1.5%; *b*) $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-3}$ M

www.FreeLibros.com

17.51. El ácido cloroacético es un ácido monoprótico cuya $K_a = 1.40 \times 10^{-3}$. Calcule el punto de congelación de una disolución de este ácido 0.10 M. Suponga que el valor numérico de las concentraciones molar y molal es el mismo.

Resp. $-0.21°C$

17.52. Determine $[OH^-]$ de una disolución de amoniaco 0.0500 M a la que se le ha agregado suficiente NH_4Cl para que $[NH_4^+]$ sea igual a 0.100. Para el amoniaco, $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$.

Resp. 8.8×10^{-6}

17.53. Calcule el valor de $[H^+]$ en un litro de disolución en el que están disueltos 0.080 mol de CH_3CO_2H y 0.100 mol de CH_3CO_2Na. Para el ácido acético, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$.

Resp. 1.4×10^{-5}

17.54. Una disolución de un ácido monobásico 0.025 M tiene un punto de congelación de $-0.060°C$. ¿Cuáles son K_a y pK_a para el ácido? Suponga que a esta baja concentración, la molalidad es igual a la molaridad.

Resp. 3.0×10^{-3}, 2.52

17.55. ¿Cuál es $[NH_4{}^+]$ en una disolución de NH_3 0.0200 M y de KOH 0.0100 M? Para NH_3, $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$.

Resp. 3.5×10^{-5}

17.56. ¿Qué molaridad de NH_3 produce OH^- 1.5×10^{-3} M? Para NH_3, $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$.

Resp. 0.13 M

17.57. ¿Cuál es $[HCOO^-]$ en una disolución que a la vez es de HCOOH 0.015 M y HCl 0.020 M? Para el HCOOH, $K_a = 1.8 \times 10^{-4}$.

Resp. 1.4×10^{-4}

17.58. ¿Cuáles son $[H^+]$, $[C_3H_5O_3^-]$ y $[C_6H_5O^-]$ en una disolución que es de $C_3H_5O_3H$ 0.030 M y C_6H_5OH 0.100 M? Los valores de K_a para $C_3H_5O_3H$ y C_6H_5OH son, respectivamente, 3.1×10^{-5} y 1.05×10^{-10}.

Resp. $[H^+] = 9.6 \times 10^{-4}$, $[C_3H_5O_3^-] = 9.6 \times 10^{-4}$, $[C_6H_5OH] = 1.1 \times 10^{-8}$

17.59. Calcule el valor de $[OH^-]$ en una disolución preparada disolviendo 0.0050 mol de amoniaco y 0.0050 mol de piridina en la suficiente cantidad de agua para tener 200 mL de disolución. Los valores de K_b del amoniaco y la piridina son, respectivamente, 1.75×10^{-5} y 1.78×10^{-9}. ¿Cuáles son las concentraciones de los iones amonio y piridinio?

Resp. $[OH^-] = [NH_4^+] = 6.6 \times 10^{-4}$; [ion piridinio] $= 6.7 \times 10^{-8}$

17.60. Considere una disolución de un ácido monoprótico débil, cuya constante de acidez es K_a. Calcule la concentración mínima C para la cual el porcentaje de ionización es menor que 10%.

Resp. $C = 90\ K_a$

17.61. ¿Cuál es el porcentaje de ionización del ácido cloroacético 0.0065 M? $K_a = 1.40 \times 10^{-3}$.

Resp. 37%

17.62. ¿Qué concentración de ácido dicloroacético produce una $[H^+] = 8.5 \times 10^{-3}$? Para ese ácido, $K_a = 3.32 \times 10^{-2}$.

Resp. 1.07×10^{-2} M

17.63. Calcule $[H^+]$ en una disolución de ácido dicloroacético 0.200 M que también es de dicloroacetato de sodio 0.100 M. Para el ácido dicloroacético, $K_a = 3.32 \times 10^{-2}$.

Resp. 0.039

17.64. ¿Cuánto dicloroacetato de sodio sólido debe agregarse a un litro de ácido dicloroacético 0.100 M para reducir la concentración de ion hidrógeno a 0.030 M? Para el ácido dicloroacético, $K_a = 3.32 \times 10^{-2}$. Suponga que no cambia la concentración al agregar el sólido.

Resp. 0.047 mol

17.65. Calcule $[H^+]$ y $[Cl_2CHCO_2^-]$ en una disolución que es de HCl 0.0100 M y de Cl_2CHCO_2H 0.0100 M. Para el Cl_2CHCO_2H (ácido dicloroacético), $K_a = 3.32 \times 10^{-2}$.

Resp. 0.0167, 0.0067

www.FreeLibros.com

17.66. Calcule $[H^+]$, $[CH_3CO_2^-]$ y $[C_6H_5CO_2^-]$ en una disolución de CH_3CO_2H 0.0200 M que también es de $C_6H_5CO_2H$ 0.0100 M. Para el CH_3CO_2H, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$, y para el $C_6H_5CO_2H$, $K_a = 6.46 \times 10^{-5}$.

Resp. 1.00×10^{-3}, 3.5×10^{-4}, 6.5×10^{-4}

17.67. El amoniaco líquido (*am*) se ioniza poco. El producto iónico, $[NH_4^+][NH_2^-]$ tiene un valor de $K_{am} = 10^{-30}$, a $-50°C$. ¿Cuántos iones amida, NH_2^-, existen por mm^3 de amoniaco líquido puro?

Resp. 6.0×10^2

17.68. Calcule la concentración molar de iones amonio en un litro de amoniaco líquido a $-50°C$ (vea el problema anterior), que contiene 10.0 g de NH_4Cl y 10.0 g de amida de sodio ($NaNH_2$) disueltos.

Resp. 1.4×10^{-29} M

IONIZACIÓN DEL AGUA

17.69. Suponiendo que la ionización sea completa, ¿cuáles son el pH y el pOH de las disoluciones siguientes? *a*) Ácido 0.00345 N, *b*) ácido 0.000775 N; *c*) base 0.00868 N.

Resp. *a*) pH = 2.46, pOH = 11.54; *b*) 3.11, 10.89; *c*) 11.95, 2.05

17.70. Convierta los siguientes valores de pH a valores de $[H^+]$: *a*) 4; *b*) 7; *c*) 2.50; *d*) 8.26.

Resp. *a*) 10^{-4}; *b*) 10^{-7}; *c*) 3.2×10^{-3}; *d*) 5.5×10^{-9}

17.71. $[H^+]$ de una disolución de HNO_3 es 1×10^{-3}, y $[H^+]$ de una disolución de NaOH es 1×10^{-12}. ¿Cuáles son la concentración molar y el pH de cada disolución?

Resp. HNO_3 0.001 M, pH =3; NaOH 0.01 M, pH = 12

17.72. *a*) Calcule $[H^+]$ y $[OH^-]$ de una disolución de un ácido monobásico 0.0010 M que está ionizado 4.2%. *b*) ¿Cuál es el pH de esta disolución? *c*) ¿Cuáles son K_a y pK_a del ácido?

Resp. *a*) $[H^+] = 4.2 \times 10^{-5}$, $[OH^-] = 2.4 \times 10^{-10}$; *b*) pH = 4.38; *c*) $K_a = 1.8 \times 10^{-6}$, $pK_a = 5.74$

17.73. *a*) Calcule $[OH^-]$ y $[H^+]$ de una disolución de una base débil 0.10 N que está ionizada 1.3%. *b*) ¿Cuál es el pH de la disolución?

Resp. *a*) $[OH^-] = 1.3 \times 10^{-3}$, $[H^+] = 7.7 \times 10^{-12}$; *b*) pH = 11.11

17.74. *a*) ¿Cuál es el pH de una disolución que contiene 0.010 mol de HCl por litro? *b*) Calcule el cambio en el pH si a un litro de esta disolución se le agrega 0.020 mol de CH_3CO_2Na. Para el CH_3CO_2H, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$.

Resp. *a*) pH inicial = 2.0; *b*) pH final = 4.76

17.75. El valor de K_w a la temperatura fisiológica (temperatura normal del organismo humano, 37°C) es 2.4×10^{-14}. ¿Cuál es el pH del punto neutro del agua a esta temperatura, cuando hay cantidades iguales de H^+ y OH^-?

Resp. 6.81

17.76. Calcule el pH de una disolución de NaOH 1.0×10^{-7} M. ¿Qué porcentaje de la base adicionada se neutralizó por el H^+ presente en el agua?, y ¿qué porcentaje quedó para que la disolución sea básica?

Resp. 7.21; se neutralizó el 38%; quedó el 62%

17.77. *a*) ¿Cuál es el pH de una disolución de CH_3CO_2H 7.0×10^{-8} M? *b*) ¿Cuál es la concentración de ácido acético no ionizado? $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ para el ácido acético. (*Sugerencia:* Suponga que la ionización del ácido acético es completa al despejar $[H^+]$.)

Resp. *a*) 6.85; *b*) 5.6×10^{-10}

17.78. Calcule $[OH^-]$ en $C_6H_5NH_2$ (anilina) 0.0100 M. Para la disociación básica, $K_b = 4.3 \times 10^{-10}$. ¿Cuál es la $[OH^-]$ en una disolución de clorhidrato de anilina 0.0100 M, que contiene el ion $C_6H_5NH_3^+$?

Resp. 2.1×10^{-6}, 2.1×10^{-11}

17.79. Calcule el porcentaje de hidrólisis de una disolución de KCN 0.0100 M. Para el HCN, $K_a = 4.93 \times 10^{-10}$.

Resp. 4.5%

www.FreeLibros.com

17.80. La constante de ionización básica de la hidracina, N_2H_4, es 9.6×10^{-7}. ¿Cuál sería el porcentaje de hidrólisis de N_2H_5Cl 0.100 M, una sal que contiene el ion que es el ácido conjugado de la base hidracina?

Resp. 0.032%

17.81. Calcule el pH de una disolución de acetato de piridinio, $(C_5H_5NH)(CH_3CO_2)$. Para el ácido acético, $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$, y para el ion piridinio es 5.6×10^{-6}.

Resp. 5.00

17.82. Una disolución de cloruro de piridinio, $C_5H_5NH^+Cl^-$ 0.25 M, tuvo un pH de 2.93. ¿Cuál es el valor de K_b para la disociación básica de la piridina, C_5H_5N?

Resp. 1.8×10^{-9}

17.83. Para la ionización ácida de Fe^{3+} a $Fe(OH)^{2+}$ y H^+, $K_a = 6.5 \times 10^{-3}$. ¿Cuál es el valor máximo de pH que se puede utilizar para que al menos el 95% del hierro(III) total, en una disolución diluida, esté en la forma Fe^{3+}?

Resp. 0.91

17.84. Una disolución de $PuO_2(NO_3)_2$ 0.010 M tuvo un pH de 3.80. ¿Cuál es la constante K_a para la hidrólisis de PuO_2^{2+} y cuál es K_b para PuO_2OH^+?

Resp. $K_a = 2.5 \times 10^{-6}$; $K_b = 4.0 \times 10^{-9}$

17.85. Calcule el pH del fenolato de sodio, C_6H_5ONa, 1.00×10^{-3} M. Para C_6H_5OH, $K_a = 1.28 \times 10^{-10}$.

Resp. 10.39

17.86. Calcule $[H^+]$ y $[CN^-]$ para NH_4CN 0.0100 M. Para HCN, $K_a = 4.93 \times 10^{-10}$, y para NH_3, $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$.

Resp. 5.3×10^{-10}, 4.8×10^{-3}

ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

17.87. Calcule $[H^+]$ de una disolución de H_2S 0.050 M. $K_1 = 1.0 \times 10^{-7}$ para el H_2S.

Resp. 7.1×10^{-5}

17.88. ¿Cuál es $[S^{2-}]$ en una disolución de H_2S 0.0500 M? Para el H_2S, $K_2 = 1.2 \times 10^{-13}$.

Resp. 1.2×10^{-13}

17.89. ¿Cuál es $[S^{2-}]$ de una disolución de H_2S 0.050 M que también es de HCl 0.0100 M? Apóyese en los dos problemas anteriores.

Resp. 6.0×10^{-18}

17.90. *a*) Calcule $[HS^-]$ en la disolución del problema anterior. *b*) Si se agregara el amoniaco suficiente para regular la disolución a pH = 4.37, ¿cuáles serían las concentraciones de S^{2-} y de HS^-?

Resp. *a*) 5.0×10^{-7}; *b*) $[S^{2-}] = 3.3 \times 10^{-13}$, $[HS^-] = 1.2 \times 10^{-4}$

17.91. Para el ácido oxálico, $C_2O_4H_2$, K_1 y K_2 son 5.9×10^{-2} y 6.4×10^{-5}, respectivamente. ¿Cuál es $[OH^-]$ en $C_2O_4Na_2$ 0.0050 M?

Resp. 8.8×10^{-7}

17.92. El ácido malónico es dibásico y tiene $K_1 = 1.49 \times 10^{-3}$ y $K_2 = 2.03 \times 10^{-6}$. Calcule la concentración del ion divalente malonato en: *a*) ácido malónico 0.0010 M, *b*) una disolución de ácido malónico 0.00010 M con HCl 0.00040 M.

Resp. *a*) 2.0×10^{-6}; *b*) 3.2×10^{-7}

17.93. ¿Cuál es el pH de una disolución de H_3PO_4 0.010 M? $K_1 = 7.52 \times 10^{-3}$; $K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$.

Resp. 2.24

17.94. *a*) Calcule $[H^+]$ en una disolución de H_2SO_4 0.0060 M. La primera ionización del H_2SO_4 es completa, y la segunda ionización tiene $K_a = 1.20 \times 10^{-2}$. *b*) ¿Cuál es la concentración de sulfato en esta disolución?

Resp. *a*) $[H^+] = 9.4 \times 10^{-3}$; *b*) $[SO_4^{2-}] = 3.4 \times 10^{-3}$

www.FreeLibros.com

17.95. La etilendiamina, $NH_2C_2H_4N_2$, es una base a la que se pueden adicionar uno o dos protones. Los valores sucesivos de pK_b para la reacción de la base neutra y del catión monovalente (+1) con agua son 3.288 y 6.436, respectivamente. En una disolución de etilendiamina 0.0100 M, ¿cuáles son las concentraciones del catión con una carga y del catión con carga doble?

Resp. 2.03×10^{-3} mol/L, 3.66×10^{-7} mol/L

17.96. Suponga que se agregara 0.0100 mol de NaOH a un litro de la disolución del problema anterior. ¿Cuáles serían las concentraciones de los cationes con una carga y con carga doble, después de la adición?

Resp. 5.1×10^{-4} M, 1.88×10^{-8} M

17.97. Suponga que en el problema anterior, en lugar de agregar 0.0100 mol de NaOH, se agregara 0.0100 mol de HCl a la disolución. Calcule las concentraciones molares del catión con una carga, el catión con doble carga y la etilendiamina neutra.

Resp. 0.010; 2.7×10^{-4}; 2.7×10^{-4}

17.98. Los valores de pK_1 y pK_2 para el ácido pirofosfórico son 0.85 y 1.49, respectivamente. Sin tener en cuenta las disociaciones tercera y cuarta de este ácido tetraprótico, ¿cuál sería la concentración del anión con carga doble en una disolución del ácido 0.050 M?

Resp. 1.5×10^{-2} M

17.99. ¿Cuál es $[CO_3^{2-}]$ en una disolución de Na_2CO_3 0.00100 M, después de que las reacciones de hidrólisis hayan llegado al equilibrio? Para el H_2CO_3, $K_1 = 4.30 \times 10^{-7}$ y $K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$.

Resp. 6.6×10^{-4}

17.100. Calcule el pH de una disolución de NaH_2PO_4 0.050 M, y de otra de Na_3PO_4 0.00200 M. Para el H_3PO_4, K_1, K_2 y $K_3 = 7.52 \times 10^{-3}$, 6.23×10^{-8} y 4.5×10^{-12}, respectivamente.

Resp. 4.7, 11

17.101. El ácido cítrico es un ácido poliprótico cuyos valores de pK_1, pK_2 y pK_3 son 3.15, 4.77 y 6.39, respectivamente. Calcule las concentraciones de H^+ del anión con carga sencilla, del anión de carga doble y del anión de carga triple, en ácido cítrico 0.0100 M.

Resp. 2.3×10^{-3} M; 2.3×10^{-3} M; 1.7×10^{-5} M; 2.9×10^{-9} M

17.102. El aminoácido glicina, NH_2CH_2COOH, es básico, por su grupo $-NH_2$ y es ácido por su grupo —COOH. Por un proceso equivalente a la disociación de una base, la glicina puede ganar un protón adicional y formar $^+NH_3CH_2COOH$. Se puede considerar que el catión que resulta es un ácido diprótico, porque puede perder un protón del grupo —COOH y uno del grupo $—NH_3^+$, que tiene carga positiva. Los valores de pK_a para estos procesos son 2.35 y 9.78, respectivamente. En una disolución de glicina neutra 0.0100 M, ¿cuál es el pH y el porcentaje de glicina que está en la forma catiónica, en el equilibrio?

Resp. 6.14, 0.016%

DISOLUCIONES REGULADORAS, INDICADORES Y TITULACIONES

17.103. Se preparó una disolución reguladora disolviendo 0.0200 mol de ácido propiónico y 0.0150 mol de propionato de sodio en la suficiente cantidad agua para formar 1 L de disolución. *a*) ¿Cuál es el pH de la disolución reguladora? *b*) ¿Cuál sería el cambio en el pH si se adicionara 1.0×10^{-5} mol de HCl a 10 mL de la disolución reguladora? *c*) ¿Cuál sería el cambio en el pH si se adicionara 1.0×10^{-5} mol de NaOH a 10 mL de la disolución reguladora? El valor de K_a para el ácido propiónico es 1.34×10^{-5}.

Resp. *a*) 4.75; *b*) −0.05; *c*) +0.05

17.104. El compuesto básico imidazol tiene un valor de $K_b = 1.11 \times 10^{-7}$. *a*) ¿Qué cantidad debe mezclarse de HCl 0.0200 M y de imidazol 0.0200 M para tener 100 mL de una disolución reguladora con pH = 7.00? *b*) Si la disolución reguladora que resulta se diluyera a 1 L, ¿cuál sería el pH de la disolución reguladora diluida?

Resp. *a*) 34 mL de ácido y 66 mL de base; *b*) 7.00

17.105. En la titulación de HCl con NaOH, representada en la figura 17-1*a*, calcule el pH después de agregar un total de 20.0, 30.0 y 60.0 mL de NaOH.

Resp. 1.37; 1.60; 11.96

www.FreeLibros.com

17.106. En la titulación de ácido β-hidroxibutírico, $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$, con NaOH (figura 17-1*a*), calcule el pH después de haber agregado un total de 20.0, 30.0 y 70.0 mL de NaOH. Para el $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$, $pK_a = 4.70$.

Resp. 4.52; 4.88; 12.22

17.107. En la titulación de NH_3 con HCl (figura 17-1*b*), calcule el volumen total de disolución de HCl necesario para que el pH sea 10.00 y 8.00. Para el NH_3, $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$.

Resp. 7.4 mL, 47.3 mL

17.108. El colorante verde de bromocresol tiene un valor de $pK_a = 4.95$. ¿Para cuál(es) de las cuatro titulaciones que muestra la figura 17-1 es adecuado el verde de bromocresol como indicador de punto final?

Resp. HCl con NaOH, NaOH con HCl, NH_3 con HCl

17.109. El azul de bromofenol es un indicador con un valor de $K_a = 5.84 \times 10^{-5}$. ¿Qué porcentaje de este indicador se encuentra en su forma básica a pH = 4.84?

Resp. 80%

17.110. Calcule el pH y $[NH_3]$ en el punto final de la titulación de NH_3 con HCl, a las concentraciones indicadas en la figura 17-1*b*. Para el NH_3, $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$.

Resp. 5.28, 5.3×10^{-6}

17.111. Si se disuelve 0.00200 mol de ácido cítrico en 1 L de una disolución regulada a pH 5.00 (sin cambio en el volumen), ¿cuáles serán las concentraciones en el equilibrio de ácido cítrico, su anión con una carga, su anión con doble carga y su anión con carga triple? Use los valores de pK del problema 17.101.

Resp. 5.0×10^{-6} M; 3.6×10^{-4} M; 6.1×10^{-4} M; 2.5×10^{-5} M

17.112. Si se adiciona 0.000500 mol de $NaHCO_3$ a un gran volumen de una disolución regulada a pH 8.00, ¿cuántos moles existirán de cada una de las formas H_2CO_3, HCO_3^- y CO_3^{2-}? Para el H_2CO_3, $K_1 = 4.30 \times 10^{-7}$ y $K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$.

Resp. 1.14×10^{-5} mol; 4.86×10^{-4} mol; 2.73×10^{-6} mol

17.113. Se puede preparar una disolución reguladora que tenga pH 6.71, usando disoluciones de NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4. Si se pesa 0.0050 mol de NaH_2PO_4, ¿cuánto Na_2HPO_4 debe utilizarse para obtener 1 L de la disolución? Tome los valores de K del problema 17.100.

Resp. 0.0016 mol

17.114. ¿Qué cantidad de NaOH debe adicionarse a 1 L de H_3BO_3 0.010 M para preparar una disolución reguladora de pH 10.10? El H_3BO_3 es un ácido monoprótico con $K_a = 5.8 \times 10^{-10}$.

Resp. 0.0088 mol

17.115. Se preparó una disolución reguladora disolviendo 0.050 mol de ácido fórmico y 0.060 mol de formiato de sodio en la cantidad de agua suficiente para preparar 1 L de la disolución reguladora. Para el ácido fórmico, $K_a = 1.77 \times 10^{-4}$. *a*) Calcule el pH de la disolución. *b*) Si se diluyera esta disolución hasta 10 veces su volumen ¿cuál sería el pH? *c*) Si la disolución del punto *b*) se diluyera hasta 10 veces su volumen, ¿cuál sería el pH?

Resp. *a*) 3.83; *b*) 3.85; *c*) 4.00

17.116. Para la curva de titulación de una disolución de un ácido débil, HA, 0.100 M, para el que $K_a = 2.00 \times 10^{-4}$, usando una base fuerte 0.100 M, calcule el pH: *a*) al principio (antes de agregar la base); *b*) a la mitad de la titulación; *c*) en el punto final de la titulación.

Resp. *a*) 2.35; *b*) 3.70; *c*) 8.20

17.117. Fue fácil calcular los tres puntos determinados en el problema anterior. Permiten hacer un buen esquema de la curva de titulación. También es sencillo calcular otros valores intermedios, como el de 10%, de 75%, etc., pero puede ser más difícil calcular puntos muy cercanos al inicio y al final de la titulación. Determine el pH, en esta titulación: *a*) al agregar 1% de la base, y *b*) al agregar el 99%.

Resp. *a*) 2.41; *b*) 5.7

www.FreeLibros.com

IONES COMPLEJOS; PRECIPITADOS

18

COMPLEJOS DE COORDINACIÓN

Los complejos y los compuestos de coordinación, que se presentaron en el capítulo 9, están formados por un átomo o ion central metálico (en general, de un metal de transición) al cual se encuentran unidos algunos grupos (*ligantes*). Los ligantes pueden ser neutros o tener una carga; sin embargo, la carga neta es una suma simple de las cargas de los componentes. La carga neta puede ser neutra (en un compuesto) o no (en un *ion complejo* o en la más formal *entidad de coordinación*). Algunos de los compuestos de iones complejos son tan estables que con ellos se pueden preparar sales que no contengan cantidades apreciables de los componentes separados. Un ejemplo es el ion ferricianuro, $[Fe(CN)_6]^{3+}$, cuyas disoluciones tienen propiedades bastante diferentes de las de Fe^{3+} o de CN^-. Con gran frecuencia, el ion complejo no es tan estable y, en disolución, está parcialmente disociado en sus componentes. En esos casos hay una constante de equilibrio que, después de formular la reacción, se calcula de la misma manera que con cualquier otra constante de equilibrio (el producto de las concentraciones de los productos dividido entre el producto de las concentraciones de los reactivos). Naturalmente, esta constante también determinará las concentraciones relativas de los participantes en la reacción, cuando no se conozcan por adelantado. Un ejemplo es el del $[FeBr]^{2+}$, que se puede formar o disociar con facilidad, y depende de pequeñas modificaciones de las condiciones experimentales.

$$Fe^{3+} + Br^- \rightleftharpoons [FeBr]^{2+} \qquad K_s = \frac{\{[FeBr]^{2+}\}}{[Fe^{3+}][Br^-]}$$

K_s es la *constante de solubilidad.* Cuanto mayor sea su valor, el complejo será más estable.

> *Nota: El ion complejo se escribe entre corchetes*, [], *los cuales también se emplean para indicar la molaridad. Observe que, en este texo, se usan llaves,* {}*, que son como corchetes en mayúscula, para indicar la molaridad del ion complejo, con el fin de escribir el ion en la forma tradicional.* (*Puede causar confusión escribir corchetes dentro de corchetes*.)

En algunos casos puede haber varios ligantes en un complejo, pero las reacciones del complejo se efectúan una por una. Se escribe una ecuación de equilibrio independiente para la adición *sucesiva* de cada ligante, como sigue:

$$Cd^{2+} + CN^- \rightleftharpoons [CdCN]^+ \qquad K_1 = \frac{\{[CdCN]^+\}}{[Cd^{2+}][CN^-]}$$

$$[CdCN]^+ + CN^- \rightleftharpoons Cd(CN)_2 \qquad K_2 = \frac{[Cd(CN)_2]}{\{[CdCN]^+\}[CN^-]}$$

www.FreeLibros.com

También se pueden escribir ecuaciones para la adición del tercero y el cuarto cianuros, con las constantes K_3 y K_4. Además de los equilibrios escalonados de formación se puede escribir una sola ecuación general para la formación de un complejo que contenga varios ligantes a partir del catión libre y los ligantes (en realidad es una suma de los otros equilibrios químicos). Además, $K_s = K_1K_2K_3K_4$.

$$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-} \qquad K_s = \frac{\{[CdCN)_4]^{2-}\}}{[Cd^{2+}][CN^-]^4}$$

A veces, los equilibrios entre un ion complejo y sus componentes se escriben en dirección inversa.

$$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^- \qquad K_d = \frac{[Cd^{2+}][CN^-]^4}{\{[CdCN)_4]^{2-}\}}$$

La *constante de disociación,* K_d, es recíproca de la constante general de estabilidad, K_s.

Hay otros símbolos que se suelen utilizar en textos y tablas de datos, como los siguientes:

Se usan como o en lugar de K_s:	K_f	o	K_{form}	(constante de formación)
Se usan como o en lugar de K_d:	K_{dis}	o	K_{inest}	(constante de inestabilidad)

PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Analice el equilibrio entre AgCl sólido y sus iones disueltos en una disolución saturada. En las siguientes ecuaciones, (*s*) es el estado sólido, (*l*) es el estado líquido y (*ac*) indica que la sustancia está en disolución acuosa.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

La ecuación de la constante de equilibrio es igual que en capítulos anteriores: el producto de las concentraciones de los productos dividido entre el producto de las concentraciones de los reactivos. Los sólidos y los líquidos puros se omiten de los cálculos.

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$

El *producto de solubilidad* es el nombre especial que se le da a esta constante y su símbolo es K_{ps}. Como el lado izquierdo de la ecuación es la sustancia sólida no disociada y los diversos iones están en el lado derecho, el valor de la constante sólo es igual al producto de las concentraciones de los productos. A continuación se muestran algunos productos de solubilidad:

$$K_{ps} \text{ del } BaCO_3 = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] \qquad K_{ps} \text{ del } CaF_2 = [Ca^{2+}][F^-]^2 \qquad K_{ps} \text{ del } Bi_2S_3 = [Bi^{3+}]^2[S^{2-}]^3$$

En cada una de estas ecuaciones, los exponentes se obtienen de la ecuación balanceada en la forma acostumbrada. Como en los capítulos anteriores se supondrá que la temperatura es 25°C, a menos que se indique otra cosa.

APLICACIONES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD A LA PRECIPITACIÓN

Precipitación

El producto de solubilidad puede emplearse para explicar y calcular el grado de terminación de las reacciones de precipitación. Se pueden sustituir las concentraciones iniciales en la ecuación de K_{ps} y comparar el resultado, que con frecuencia se llama *producto iónico*, o Q, para el valor de K_{ps}.

1. Si el valor obtenido es igual que K_{ps}, la disolución está saturada.
2. Si el valor obtenido es menor que K_{ps}, la disolución no está saturada y no habrá precipitación.
3. Si el valor obtenido es mayor que K_{ps}, la disolución tiene mayor concentración de la que puede mantener y habrá precipitación para que la concentración quede en el valor de K_{ps}.

www.FreeLibros.com

EJEMPLO 1 Cuando se agrega algo de NaF a una disolución saturada de CaF_2, $[F^-]$ aumenta mucho y el producto de las concentraciones de los iones, $[Ca^{2+}][F^-]^2$, puede rebasar en forma temporal el valor del producto de solubilidad. Para restaurar el equilibrio, parte de Ca^{2+} se une con dos veces la cantidad de F^- (en moles) para formar CaF_2 sólido, hasta que el producto, $[Ca^{2+}][F^-]^2$, de los iones que quedan en la disolución se apegue de nuevo al valor del producto de solubilidad. Observe que, en este caso, el valor final de $[F^-]$ es mucho mayor que el doble del valor de $[Ca^{2+}]$, porque el NaF contribuye en gran medida a $[F^-]$ total.

Las concentraciones iónicas que aparecen en la ecuación del producto de solubilidad sólo se refieren a los iones simples *en disolución*, y no al material en el precipitado, porque los sólidos no se incluyen en ecuaciones de *K*. Pueden existir otros equilibrios entre los iones simples y los iones complejos *en disolución* como cuando se forman complejos solubles. Esos nuevos equilibrios estarán gobernados por sus propias constantes de estabilidad.

Disolución de precipitados

El producto de las concentraciones de dos iones cualesquiera (elevadas a las potencias adecuadas) en una disolución se llama *producto iónico, Q*, que se parece al *Q* (*cociente de reacción*) del capítulo 16. Siempre que *Q*, calculado con datos conocidos de solubilidad, sea menor que el valor de su producto de solubilidad, significará que la disolución no está saturada.

EJEMPLO 2 Suponga que se agrega HCl (fuente de H^+) a una disolución saturada de $Mg(OH)_2$ en equilibrio con algo de soluto no disuelto. El H^+ elimina casi todo el OH^- en la disolución, formando agua. Esto provoca que $[OH^-]$ baje mucho y que se disuelva más $Mg(OH)_2$, de modo que el producto de las concentraciones de los iones pueda recuperar de nuevo al valor de K_{ps} del $Mg(OH)_2$. Si se disuelve todo el $Mg(OH)_2$, ya no habrá equilibrio entre el sólido iónico (ya desapareció) y la disolución; Q será menor que K_{ps}.

Prevención de la precipitación

Para evitar la precipitación de una sal poco soluble debe agregarse alguna sustancia que mantenga tan baja la concentración de uno de los iones, que no se alcance el producto de solubilidad de la sal.

EJEMPLO 3 El H_2S no precipitará al FeS en una disolución de Fe^{2+} fuertemente ácida (con HCl). La gran $[H^+]$ proporcionada por el ácido clorhídrico detiene la ionización del H_2S (efecto del ion común) y reduce $[S^{2-}]$ a un valor tan bajo que no se alcanza el producto de solubilidad del FeS.

PROBLEMAS RESUELTOS

IONES COMPLEJOS

18.1. Se preparó un litro de disolución que contenía 0.00100 mol de ion plata (Ag^+) y 1.00 mol de NH_3. ¿Cuál es la concentración de Ag^+ libre en la disolución, en el equilibrio? Para $[Ag(NH_3)_2]^+$, $K_d = 6.0 \times 10^{-8}$.

La mayor parte de la plata, aproximadamente 0.00100 mol, estará en forma del ion complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$. La concentración de NH_3 libre en equilibrio prácticamente no varía de 1.00 mol/L, porque sólo se consumiría 0.00200 mol de NH_3 para formar 0.0010 mol del complejo.

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

$$K_d = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{\{[Ag(NH_3)_2]^+\}} \qquad \text{es decir} \qquad 6.0 \times 10^{-8} = \frac{[Ag^+](1.00)^2}{0.00100}$$

Al despejar, $[Ag^+] = 6.0 \times 10^{-11}$, que quiere decir que la concentración de equilibrio es 6.0×10^{-11} mol/L (M) de Ag^+.

18.2. El valor de K_1 de la formación de un complejo de NH_3 con Ag^+ es 2.0×10^3. *a*) Con referencia al problema 18.1, ¿cuál es la concentración de $[Ag(NH_3)]^+$? *b*) ¿Cuál es el valor de K_2 para este sistema?

www.FreeLibros.com

a) K_1 se refiere a la siguiente reacción y sus cálculos:

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+ \qquad K_1 = \frac{\{[Ag(NH_3)]^+\}}{[Ag^+][NH_3]}$$

Entonces, de acuerdo con el problema 18.1:

$$\{[Ag(NH_3)]^+\} = K_1([Ag^+][NH_3]) = (2.0 \times 10^3)(6.0 \times 10^{-11})(1.00) = 1.2 \times 10^{-7}$$

En realidad este problema es una verificación de la hipótesis que se hizo en el problema 18.1, en el que prácticamente toda la plata disuelta se encuentra en forma del complejo $[Ag(NH_2)_2]^+$. Si la concentración de $[Ag(NH_3)]^+$ fuera mayor que aproximadamente 1×10^{-4} M se habría demostrado que la hipótesis es errónea.

b) K_1, K_2 y K_d se relacionan como sigue:

$$K_2 = \frac{\{[Ag(NH_3)_2]^+\}}{\{[Ag(NH_3)]^+\}[NH_3]} = \frac{\{[Ag(NH_3)_2]^+\}/[Ag^+][NH_3]^2}{\{[Ag(NH_3)]^+\}/[Ag^+][NH_3]} = \frac{1/K_d}{K_1}$$

$$K_2 = \frac{1}{K_1 K_d} = \frac{1}{(2.0 \times 10^3)(6.0 \times 10^{-8})} = 8.3 \times 10^3$$

18.3. ¿Cuánto NH_3 debe agregarse a una disolución de $Cu(NO_3)_2$ 0.00100 M para reducir $[Cu^{2+}]$ a 10^{-13}? Para el $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $K_d = 4.35 \times 10^{-13}$. Suponga que el único complejo de cobre se forma con cuatro moléculas de amoniaco.

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3 \qquad K_d = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{\{[Cu(NH_3)_4]^{2+}\}} = 4.35 \times 10^{-13}$$

Como la suma de las concentraciones de cobre en el complejo y en estado iónico libre debe ser igual a 0.00100 mol/L, y ya que la cantidad del ion libre es muy pequeña se supone que la concentración del complejo es 0.00100 mol/L.

Sea $x = [NH_3]$. Entonces,

$$\frac{(10^{-13})(x^4)}{0.00100} = 4.35 \times 10^{-13} \qquad \text{de donde} \qquad x^4 = 4.35 \times 10^{-3} \qquad \text{es decir} \qquad x = 0.26$$

La concentración de NH_3 en equilibrio es 0.26 mol/L. La cantidad de NH_3 usada en la formación de 0.00100 mol/L del complejo es 0.0040 mol/L, insignificante en comparación con la cantidad que queda en el equilibrio. Por consiguiente, la cantidad de NH_3 que se debe añadir es 0.26 mol/L.

18.4. Se preparó una disolución en la que, antes de formar complejos, la concentración de Cd^{2+} era 0.00025 M, y la de I^- era 0.0100 M. Para la formación de complejos de Cd^{2+} con I^-, $K_1 = 190$ y $K_2 = 44$. ¿Qué porcentajes de cadmio en forma de Cd^{2+}, $[CdI]^+$ y CdI_2 hay en equilibrio?

Sean $[Cd^{2+}] = x$, $\{[CdI]^+\} = y$ y $[CdI_2] = z$. Suponga que $[I^-]$ sigue siendo 0.0100 dentro de la precisión de estos cálculos. Cuando mucho, sólo 0.0005 podría estar en forma de complejo.

$$\begin{array}{lcl} Cd^{2+} + I^- \rightleftharpoons [CdI]^+ & & [CdI]^+ + I^- \rightleftharpoons CdI_2 \\ x \quad 0.0100 \quad y & & y \quad 0.0100 \quad z \end{array}$$

$$K_1 = \frac{y}{0.0100x} = 190 \qquad y = 1.90x \qquad K_2 = \frac{z}{0.0100y} = 44 \qquad z = 0.44y$$

$$z = (0.44)(1.90x) = 0.84x$$

$$x + y + z = 0.00025 = x + 190x + 0.84x = 3.74x$$

$$x = 6.7 \times 10^{-5}\text{M} \qquad y = 12.7 \times 10^{-5}\text{M} \qquad z = 5.6 \times 10^{-5}\text{M}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{6.7 \times 10^{-5}\,\text{M}}{2.5 \times 10^{-4}\,\text{M}} \times 100\% = 27\% \qquad \{[CdI]^+\} = \frac{1.27 \times 10^{-5}\,\text{M}}{2.5 \times 10^{-4}\,\text{M}} \times 100\% = 51\%$$

$$[CdI_2] = \frac{5.6 \times 10^{-5}\,\text{M}}{2.5 \times 10^{-4}\,\text{M}} \times 100\% = 22\%$$

www.FreeLibros.com

Observe el contraste entre este problema y el problema 18.2. En este último caso, la concentración del agente complejante era muy alta y el valor de K_2 era lo suficientemente mayor que el de K_1 para que la formación del complejo fuera impulsada casi por completo hasta llegar a la formación total del complejo.

PRODUCTO DE SOLUBILIDAD Y PRECIPITACIÓN

18.5. La solubilidad del $PbSO_4$ en agua es 0.038 g/L. Calcule el producto de solubilidad del $PbSO_4$.

$$PbSO_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

La concentración de los iones debe expresarse en moles por litro. Para convertir 0.038 g/L a moles de iones por litro se divide entre la masa molar de $PbSO_4$, que es 303, utilizando masas redondeadas.

$$\frac{0.038\ \text{g/L}}{303\ \text{g/mol}} = 1.23 \times 10^{-4}\ \text{mol/L}$$

Ya que 1.25×10^{-4} mol de $PbSO_4$ produce 1.25×10^{-4} mol de Pb^{2+} y 1.25×10^{-4} mol de SO_4^{2-}, el cálculo de K_{ps} es:

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = (1.25 \times 10^{-4})(1.25 \times 10^{-4}) = 1.6 \times 10^{-8}$$

Este método se puede aplicar a cualquier sal soluble cuyos iones no se hidrolicen en forma apreciable, o formen complejos solubles. Los sulfuros, carbonatos y fosfatos, así como las sales de muchos de los metales de transición como el hierro, deben manejarse tomando en cuenta la hidrólisis y, en algunos casos, la formación de complejos. En los problemas siguientes se presentan algunos ejemplos.

18.6. La solubilidad del Ag_2CrO_4 en agua es 0.022 g/L. Calcule el producto de solubilidad.

$$Ag_2CrO_4 \rightleftharpoons 2Ag^+ + CrO_4^{2-}$$

Para convertir 0.022 g/L a mol/L de iones se divide entre la masa molar del Ag_2CrO_4, que es 332.

$$0.022\ \text{g/L} = \frac{0.022\ \text{g/L}}{332\ \text{g/mol}} = 6.6 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

Como 1 mol de Ag_2CrO_4 produce 2 moles de Ag^+ y 1 mol de CrO_4^{2-},

$$[Ag^+] = 2(6.6 \times 10^{-5}) = 1.3 \times 10^{-4} \qquad [CrO_4^{2-}] = 6.6 \times 10^{-5}$$

y

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (1.3 \times 10^{-4})^2(6.6 \times 10^{-5}) = 1.1 \times 10^{-12}$$

18.7. El producto de solubilidad del $Pb(IO_3)_2$ es 2.5×10^{-13}. ¿Cuál es la solubilidad del $Pb(IO_3)_2$: *a*) en mol/L, y *b*) en g/L?

a) Sea x mol/L la solubilidad del $Pb(IO_3)_2$. Entonces, $[Pb^{2+}] = x$ e $[IO_3^-] = 2x$.

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][IO_3^-]^2 \qquad \text{que equivale a} \qquad x(2x)^2 = 2.5 \times 10^{-13}$$

Entonces,

$$4x^3 = 2.5 \times 10^{-13},\ x^3 = 6.2 \times 10^{-14},\ \text{y}\ x = 4.0 \times 10^{-5}$$

b)

$$\text{Solubilidad} = (4.0 \times 10^{-5}\ \text{mol/L})(557\ \text{g/mol}) = 0.022\ \text{g/L}$$

www.FreeLibros.com

18.8. En una disolución $[Ag^+] = 4 \times 10^{-3}$. Calcule $[Cl^-]$ que debe superarse para que pueda precipitar AgCl. El producto de solubilidad de AgCl a 25°C es 1.8×10^{-10}.

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \qquad 1.8 \times 10^{-10} = (4 \times 10^{-3})[Cl^-] \qquad [Cl^-] = 5 \times 10^{-8}$$

Esto indica que una disolución saturada de AgCl contiene 5×10^{-8} mol/L de ion cloruro (recuerde que K_{ps} se define en la saturación). Si la concentración de ion cloruro aumentara a más de 5×10^{-8} mol/L habría precipitación.

Este problema difiere de los anteriores porque los dos iones que forman el precipitado se suministran en forma independiente. Es una situación analítica característica, en la que se agrega algo de cloruro soluble (cualquier compuesto soluble de cloruro funciona, como NaCl), que causa la precipitación de ion plata presente en la disolución.

18.9. Calcule la solubilidad molar de CaF_2 en una disolución de NaF 0.015 M. Para el CaF_2, $K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11}$.

Debido a la gran concentración de F^-, que es el ion común, la solubilidad será muy baja. Todo el F^- del CaF_2 disuelto se supondrá insignificante en comparación con la concentración de F^- procedente del NaF.

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 \qquad 3.9 \times 10^{-11} = [Ca^{2+}](0.015)^2 \qquad [Ca^{2+}] = \frac{3.9 \times 10^{11}}{(0.015)^2} = 1.7 \times 10^{-7}$$

La solubilidad del CaF_2 será 1.7×10^{-7} mol/L. $[F^-]$ que proviene de CaF_2 será $2(1.7 \times 10^{-7}) = 3.4 \times 10^{-7}$ M de F^-, la cual se puede ignorar, como se indicó antes, por ser insignificante en comparación con F^- 0.015 M.

18.10. Calcule la concentración de Ag^+, CrO_4^{2-}, NO_3^- y K^+ después de haber mezclado 30 mL de $AgNO_3$ 0.0100 M con 20 mL de K_2CrO_4 0.010 M y haber alcanzado el equilibrio. Para el Ag_2CrO_4, $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-12}$.

Si no hubiera precipitación se obtendrían las siguientes concentraciones, tomando en cuenta la dilución al mezclar (30 mL del $AgNO_3(ac)$ + 20 mL de $K_2CrO_4(ac)$ = 50 mL después de mezclar).

$$[CrO_4^{2-}] = \left(\frac{20}{50}\right)(0.010) = 0.0040\,\text{M} \qquad [K^+] = 2[CrO_4^{2-}] = 0.0080\,\text{M}$$

$$[Ag^+] = [NO_3^-] = \left(\frac{30}{50}\right)(0.010) = 0.0060\,\text{M}$$

Ya que K^+ y NO_3^- no reaccionan, los valores de $[K^+]$ y $[NO_3^-]$ son los calculados, independientemente de lo que pase con Ag^+ y CrO_4^{2-}.

Para determinar si se formará un precipitado se calcula el *producto iónico Q* y se compara con K_{ps}.

$$Q = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (0.0060)^2(0.004) = 1.4 \times 10^{-7} \qquad K_{ps} = 1.1 \times 10^{-12}$$

En vista de que $Q > K_{ps}$ se formará un precipitado.

Sólo se requiere 0.0030 mol/L de CrO_4^{2-} para precipitar toda la Ag^+. El exceso de CrO_4^{2-}, 0.0010 mol/L, asegura que quede muy poco Ag^+ en disolución. $[CrO_4^{2-}]$ equivalente a $[Ag^+]$ restante también será muy pequeña, en comparación con el exceso de 0.0010 mol/L. Entonces, después de haber precipitado Ag_2CrO_4,

$$K_{ps} = 1.1 \times 10^{-12} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = [Ag^+]^2(0.0010)$$

$$[Ag^+]^2 = 1.1 \times 10^{-9} \qquad \text{por lo que} \qquad [Ag^+] = 3.3 \times 10^{-5}$$

El valor anterior es suficientemente pequeño para justificar la hipótesis que se formuló. La disolución final es, en Ag^+, 3.3×10^{-5} M y, en CrO_4^{2-}, 0.0010 M.

18.11. Calcule la solubilidad de AgCN en una disolución regulada a pH 3.00. Para AgCN, $K_{ps} = 6.0 \times 10^{-17}$, y para HCN, $K_a = 4.93 \times 10^{-10}$.

www.FreeLibros.com

Esta disolución contiene plata que se disuelve y permanece como Ag^+, pero el cianuro que se disuelve se convierte principalmente en HCN, por la acidez fijada por la disolución reguladora. Se calculará la relación de [HCN] a [CN^-] a ese pH.

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \qquad \text{entonces} \qquad \frac{[HCN]}{[CN^-]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{4.93 \times 10^{-10}} = 2.0 \times 10^6$$

Los dos equilibrios se pueden combinar para obtener una K general para el proceso de disolución:

$$\begin{array}{lll} & AgCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + CN^- & K_{ps} \text{ es } 6.0 \times 10^{-17} \\ \text{Se resta:} & \underline{HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-} & K_a \text{ es } 4.93 \times 10^{-10} \\ & AgCN(s) + H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + HCN & K = \dfrac{K_{ps}}{K_a} = \dfrac{6.0 \times 10^{-17}}{4.93 \times 10^{-10}} = 1.22 \times 10^{-7} \end{array}$$

Sea x mol/L la solubilidad del AgCN; entonces,

$$x = [Ag^+] \text{ en el equilibrio } \; x = [CN^-] + [HCN]$$

Se comete muy poco error al ignorar [CN^-] en comparación con [HCN] (una parte en 2 millones) e igualar [HCN] con x.

$$K = 1.22 \times 10^{-7} = \frac{[Ag^+][HCN]}{[H^+]} = \frac{x^2}{1.00 \times 10^{-3}} \qquad \text{al despejar,} \quad x = 1.1 \times 10^{-5}$$

18.12. Calcule la concentración de ion amonio (de NH_4Cl) necesaria para evitar que se precipite $Mg(OH)_2$ en 1 L de disolución que contiene 0.0100 mol de amoniaco y 0.00100 mol de Mg^{2+}. La constante de ionización del amoniaco es 1.75×10^{-5}. El producto de solubilidad del $Mg(OH)_2$ es 7.1×10^{-12}.

Primero se calcula [OH^-] máxima que puede existir en la disolución sin que precipite $Mg(OH)_2$.

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 7.1 \times 10^{-12}$$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{7.1 \times 10^{-12}}{[Mg^{2+}]}} = \sqrt{\frac{7.1 \times 10^{-12}}{0.0010}} = \sqrt{7.1 \times 10^{-9}} = 8.4 \times 10^{-5}$$

Después se calcula la concentración de ion amonio (del NH_4Cl) necesaria para mantener la concentración de ion hidróxido a 8.4×10^{-5} M o menos.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

$$1.75 \times 10^{-5} = \frac{[NH_4^+](8.4 \times 10^{-5})}{0.0100} \qquad \text{es decir,} \qquad [NH_4^+] = 2.1 \times 10^{-3}\,\text{M}$$

Como el NH_3 0.0100 M está poco ionizado, en especial en presencia de NH_4^+ en exceso, se puede considerar que la concentración de amoniaco es 0.0100 M.

18.13. Si 1 L de disolución de $HClO_4$ 0.003 M contuviera 2×10^{-4} mol de cada ion Mn^{2+} y Cu^{2+} y esa disolución se saturara con H_2S, determine si cada uno de esos iones, Mn^{2+} y Cu^{2+}, precipitará como sulfuro. La solubilidad de H_2S es 0.10 mol/L y se supone independiente de la presencia de otras sustancias en la disolución. Para MnS, $K_{ps} = 3 \times 10^{-14}$ y para CuS, $K_{ps} = 8 \times 10^{-37}$. Para el H_2S, $K_1 = 1.0 \times 10^{-7}$ y $K_2 = 1.2 \times 10^{-13}$.

www.FreeLibros.com

$[H_2S] = 0.10$, porque la disolución está saturada con H_2S. Además, como el H_2S aporta una cantidad insignificante de H^+ en comparación con el $HClO_4$, $[H^+] = 0.003$. $[S^{2-}]$ se calcula a partir de las constantes de ionización combinadas.

$$H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^- \qquad K_1K_2 = \frac{[H^+]^2[S^-]}{[H_2S]}$$

$$K_1K_2 = (1.0 \times 10^{-7})(1.2 \times 10^{-13}) = 1.2 \times 10^{-20}$$

$$[S^{2-}] = (1.2 \times 10^{-20})\frac{[H_2S]}{[H^+]^2} = (1.2 \times 10^{-20})\frac{0.10}{(0.003)^2} = 1.3 \times 10^{-16}$$

De acuerdo con el producto iónico Q, en cada caso y usando las concentraciones iniciales, si se compara con K_{ps}:

Para el MnS: $Q = [Mn^{2+}][S^-] = (2 \times 10^{-4})(1.3 \times 10^{-16}) = 2.6 \times 10^{-20} < 3 \times 10^{-14} = K_{ps}$

Para el CuS: $Q = [Cu^{2+}][S^-] = (2 \times 10^{-4})(1.3 \times 10^{-16}) = 2.6 \times 10^{-20} > 8 \times 10^{-37} = K_{ps}$

Las conclusiones son que el MnS permanece en disolución y que el CuS precipita. Este ejemplo ilustra cómo se pueden separar iones de metales controlando la acidez de la disolución mientras se agrega un reactivo. No hay razón por la que no se pueda utilizar esta reacción en un proceso comercial, en especial porque el ácido que se usa es de muy bajo costo.

En realidad, a medida que se efectúe la precipitación del CuS, se agregará algo de H^+ adicional procedente del H_2S, y la concentración de S^{2-} en el equilibrio disminuirá. Sin embargo, la disminución no es suficiente para cambiar el resultado que se determinó antes. Esta propiedad se examinará con más detalle en el problema siguiente.

18.14. En el problema 18.13, ¿cuánto Cu^{2+} queda en disolución?

La mayor parte del Cu^{2+} precipita, y se agregará a la disolución un incremento de $2(2 \times 10^{-4})$ mol de H^+/L, procedente del H_2S, haciendo que $[H^+]$ total sea 0.0034 M. Se hace esta corrección como sigue:

$$[S^{2-}] = (1.2 \times 10^{-20})\frac{0.10}{(0.0034)^2} = 1.0 \times 10^{-16}$$

$$[Cu^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[S^{2-}]} = \frac{8 \times 10^{-37}}{1.0 \times 10^{-16}} = 8 \times 10^{-21}$$

Eso indica que permanecen en disolución 8×10^{-21} mol de Cu^{2+}. Como porcentaje, la cantidad de Cu^{2+} que queda, que no precipita, es:

$$\frac{8 \times 10^{-21}}{2 \times 10^{-4}} \times 100\% = 4 \times 10^{-15}\%$$

18.15. Si la disolución del problema 18.13 se hace neutra disminuyendo $[H^+]$ a 10^{-7} M, ¿precipitará MnS?

$$[S^{2-}] = (1.2 \times 10^{-20})\frac{0.10}{(10^{-7})^2} = 1.2 \times 10^{-7}$$

$$Q = [Mn^{2+}][S^{2-}] = (2 \times 10^{-4})(1.2 \times 10^{-7}) = 2.4 \times 10^{-11}$$

Como 2.4×10^{-11} es mayor que la K_{ps} del MnS, que es 3×10^{-14}, precipitará el MnS.

Al disminuir $[H^+]$ a 10^{-7} aumenta la ionización del H_2S a tal grado que hay suficiente S^{2-} para rebasar el producto de solubilidad del MnS.

18.16. ¿Cuánto NH_3 se debe adicionar a una disolución de Ag^+ 0.0040 M para evitar la precipitación de AgCl cuando $[Cl^-]$ llega a 0.0010? Para AgCl, $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$, y para $[Ag(NH_3)_2]^+$ es 6.0×10^{-8}.

Así como se pueden utilizar los ácidos para disminuir la concentración de aniones en disolución, también se pueden usar agentes complejantes en algunos casos, para disminuir las concentraciones de cationes. En este problema, la adición de amoniaco convierte la mayor parte de la plata en el ion complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$. Se puede calcular el límite superior de $[Ag^+]$ sin formar parte del complejo, para que no se forme un precipitado, mediante el producto de solubilidad.

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10} \qquad \text{o} \qquad [Ag^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.0010} = 1.8 \times 10^{-7}$$

www.FreeLibros.com

Se debe agregar NH_3 suficiente para mantener $[Ag^+]$ por debajo de 1.8×10^{-7}. La concentración de $[Ag(NH_3)_2]^+$ en este límite sería entonces $0.0040 - (1.8 \times 10^{-7})$, prácticamente 0.0040.

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{\{[Ag(NH_3)_2]^+\}} = K_d \qquad \text{o bien} \qquad [NH_3]^2 = \frac{K_d\{[Ag(NH_3)_2]^+\}}{[Ag^+]} = \frac{(6.0 \times 10^{-8})(0.0040)}{1.8 \times 10^{-7}} = 1.33 \times 10^{-3}$$

Entonces, $[NH_3]$ es 0.036 M. La cantidad de NH_3 que se debe adicionar es igual a la suma del NH_3 libre que queda en la disolución, más la cantidad de NH_3 consumida para formar 0.0040 mol/L del ion complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$. Esta suma es $0.036 + 2(0.004) = 0.044$ mol de NH_3 que se adiciona por litro de disolución.

18.17. ¿Cuál es la solubilidad de AgSCN en NH_3 0.0030 M? Para el AgSCN, $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-12}$, y para $[Ag(NH_3)_2]^+$, $K_d = 6.0 \times 10^{-8}$.

Se supondrá que prácticamente toda la plata disuelta existe como ion complejo, $[Ag(NH_3)_2]^+$. Sea la solubilidad de AgSCN x M, $x = [SCN^-] = [Ag(NH_3)_2]^+$. Entonces, la concentración del Ag^+ que no forma parte del complejo se puede calcular con K_d, suponiendo, para simplificar, que $[NH_3]$ no cambia esencialmente.

$$\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{\{[Ag(NH_3)_2]^+\}} = K_d \qquad \text{o bien} \qquad [Ag^+] = \frac{K_d\{[Ag(NH_3)_2]^+\}}{[NH_3]^2} = \frac{(6.0 \times 10^{-8})x}{(0.0030)^2} = 6.7 \times 10^{-3}x$$

Este resultado concuerda con la primera hipótesis: la relación de plata que no forma parte del complejo a plata formando parte del complejo en la disolución sólo es 6.7×10^{-3}. Los dos equilibrios se pueden combinar y se obtiene una K general para el proceso de disolución:

$$\begin{array}{lll} & AgSCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + SCN^- & K_{ps} \\ \text{Se resta:} & \underline{[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3} & K_d \\ & AgSCN + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + SCN & K = \dfrac{K_{ps}}{K_d} = \dfrac{1.1 \times 10^{-12}}{6.0 \times 10^{-8}} = 1.8 \times 10^{-5} \end{array}$$

$$K = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{\{[Ag(NH_3)_2]^+\}[SCN^-]}{[NH_3]^2} = \frac{x^2}{(0.0030)^2} \qquad \text{de donde} \qquad x = 1.3 \times 10^{-5}$$

La segunda hipótesis se ve confirmada con el resultado. Si se forma 1.3×10^{-5} mol del complejo por litro, la cantidad de NH_3 que se consume para la formación del complejo es $2(1.3 \times 10^{-5}) = 2.6 \times 10^{-5}$ mol/L. La concentración del NH_3 libre restante en disolución prácticamente no varía respecto de 0.0030 M, su valor inicial.

18.18. Calcule la solubilidad simultánea de CaF_2 y SrF_2. Para CaF_2, $K_{ps} = 3.9 \times 10^{-11}$, y para SrF_2, $K_{ps} = 2.9 \times 10^{-9}$.

Las dos solubilidades no son independientes entre sí, porque el fluoruro es un ion común. Se supondrá que la mayor parte del fluoruro en la disolución saturada es aportado por el SrF_2, porque su valor de K_{ps} es mucho mayor que el del CaF_2. Entonces es posible despejar la solubilidad del SrF_2 como si no estuviera presente CaF_2.

Si la solubilidad del SrF_2 es x M, $x = [Sr^{2+}]$ y $2x = [F^-]$. Entonces,

$$4x^3 = K_{ps} = 2.9 \times 10^{-9} \qquad \text{o sea que} \qquad x = 9 \times 10^{-4}$$

La solubilidad del CaF_2 no cambiará por la concentración de F^- establecida por la solubilidad del SrF_2.

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{ps}}{[F^-]^2} = \frac{3.9 \times 10^{-11}}{(2 \times 9 \times 10^{-14})^2} = 1.2 \times 10^{-5}$$

Esta información permite conocer la solubilidad del CaF_2, que también es 1.2×10^{-5} mol/L.

Comprobación de la hipótesis: la cantidad de F^- aportada por la solubilidad del CaF_2 es el doble de la concentración de Ca^{2+}, es decir, 2.4×10^{-5} M. Es bastante pequeña en comparación con la cantidad de F^- procedente del SrF_2, que es $2(9 \times 10^{-4}) = 1.8 \times 10^{-3}$ M.

Una solución más general que no requiere hipótesis es la siguiente: sea $x = [Ca^{2+}]$; $x[F^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$; $[Sr^{2+}][F^-]^2 = 2.9 \times 10^{-9}$.

$$\text{Se divide} \qquad \frac{[Sr^{2+}][F^-]^2}{x[F^-]^2} = \frac{2.9 \times 10^{-9}}{3.9 \times 10^{-11}} = 74.4 \qquad \text{entonces} \qquad [Sr^{2+}] = 74.4x$$

[Observe que los iones fluoruro al cuadrado se simplifican.]

$$[F^-] = 2([Ca^{2+}] + [Sr^{2+}]) = 2(x + 74.4x) = 2(75.4x) = 151x$$

www.FreeLibros.com

Entonces, al sustituir en K_{ps} de CaF_2:

$$(x)(151x)^2 = 3.9 \times 10^{-11} \qquad x = 1.2 \times 10^{-5} \qquad \text{(la solubilidad de } CaF_2\text{)}$$

$$74.4x = 8.9 \times 10^{-4} \qquad \text{(la solubilidad de } SrF_2\text{)}$$

18.19. Calcule la solubilidad simultánea de AgSCN y AgBr. Los respectivos productos de solubilidad para estas dos sales son 1.1×10^{-12} y 5.0×10^{-13}.

Como las solubilidades no son muy diferentes, se *requiere* el segundo método del problema 18.18. Sea $x = [Br^-]$ y entonces se calcula la relación de los dos valores de K_{ps}.

$$\frac{[Ag^+][SCN^-]}{[Ag^+][Br^-]} = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{5.0 \times 10^{-13}} = \frac{[SCN^-]}{x} \qquad \text{o bien} \qquad [SCN^-] = 2.2x$$

[Observe que los iones plata se simplifican.]

Entonces se sustituye K_{ps} para AgBr,

$$[Ag^+][Br^-] = (3.2x)(x) = 5.0 \times 10^{-13} \qquad \text{al despejar,} \qquad 3.2x^2 = 5.0 \times 10^{-13}$$

$$x = 4.0 \times 10^{-7} \qquad \text{(solubilidad de AgBr)}$$

$$2.2x = 8.8 \times 10^{-7} \qquad \text{(solubilidad de AgSCN)}$$

18.20. Calcule la solubilidad de MnS en agua pura. $K_{ps} = 3 \times 10^{-14}$. Los valores de K_1 y K_2 para el H_2S son 1.0×10^{-7} y 1.2×10^{-13}, respectivamente.

Este problema es distinto a otros parecidos sobre cromatos, oxalatos, sulfatos y yodatos. La diferencia radica en la gran cantidad de hidrólisis del ion sulfuro.

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{1.2 \times 10^{-13}} = 0.083$$

Si x mol/L es la solubilidad del MnS, no se puede simplemente igualar x con $[S^{2-}]$. En su lugar, $x = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S]$. Para simplificar se puede adoptar el método que indica que la primera etapa de la hidrólisis es casi completa y que la segunda etapa avanza sólo muy poco (hay poco o nada H_2S en disolución). En otras palabras: $x = [Mn^{2+}] = [HS^-] = [OH^-]$.

$$[S^{2-}] = \frac{[HS^-][OH^-]}{K_b} = \frac{x^2}{0.083}$$

En el equilibrio, $$[Mn^{2+}][S^{2-}] = \frac{x(x)^2}{0.083} = K_{ps} = 3 \times 10^{-14} \qquad \text{entonces} \qquad x = 1.4 \times 10^{-5}$$

Verificación de las hipótesis:

(1) $$[S^{2-}] = \frac{x^2}{0.083} = \frac{(1.4 \times 10^{-5})^2}{0.083} = 2.4 \times 10^{-9}$$

$[S^{2-}]$ es insignificante en comparación con $[HS^-]$.

(2) $$[H_2S] = \frac{[H^+][HS^-]}{K_1} = \frac{K_w[HS^-]}{K_1[OH^-]} = \frac{10^{-14}x}{10^{-7}x} = 10^{-7}$$

$[H_2S]$ también es pequeña en comparación con $[HS^-]$.

Las aproximaciones anteriores no serían válidas para sulfuros como el CuS, que son mucho más insolubles que el MnS. En primer lugar, la disociación del agua comenzaría a tener un papel importante en la determinación de $[OH^-]$. Después, la segunda etapa de la hidrólisis, que produce $[H_2S]$, no sería insignificante en comparación con la primera. Aun para el MnS surge una complicación más, por la formación del complejo con Mn^{2+} con OH^-. El cálculo completo de las solubilidades de sulfuros es un problema complicado por los varios equilibrios que se deben considerar.

Si no se hubiera tomando en cuenta la hidrólisis, el resultado hubiese sido tan sólo la raíz cuadrada de 3×10^{-14}, que es 1.7×10^{-7}, que subestima la solubilidad ¡en un factor de 80! ($1.4 \times 10^{-5}/1.7 \times 10^{-7} = 80$). Entonces, la hidrólisis aumenta en forma importante la solubilidad de los sulfuros, y no se puede pasar por alto.

www.FreeLibros.com

18.21. Se hizo una mezcla usando 500 mL de $AgNO_3$ 0.0100 M y 500 mL de una disolución que contenía al mismo tiempo NaCl 0.0100 M y NaBr 0.0100 M. Para AgCl, $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$, y para AgBr, $K_{ps} = 5.0 \times 10^{-13}$. Calcule las concentraciones de $[Ag^+]$, $[Cl^-]$ y $[Br^-]$ en el equilibrio.

Si no hubiera precipitación, el efecto diluyente de la mezcla sería:

$$[Ag^+] = [Cl^-] = [Br^-] = \frac{1}{2}(0.0100) = 0.0050$$

El AgBr es la sal más insoluble y precipitaría antes que las demás. Para saber si también precipita el AgCl debe suponerse que no lo hace al iniciar los cálculos. Una vez conocida tal información se podrá calcular Q para el AgCl y compararla con K_{ps}, como se hizo en los problemas anteriores. En el caso de esta disolución sólo se eliminarían Ag^+ y Br^- por precipitación, y las concentraciones de esos dos iones en disolución permanecerían iguales entre sí.

$$[Ag^+][Cl^-] = [Ag^+]^2 = K_{ps} = 5.0 \times 10^{-13}$$

o sea

$$[Ag^+] = [Br^-] = 7.1 \times 10^{-7}$$

Ahora se podrá examinar el producto iónico para AgCl.

$$[Ag^+][Cl^-] = (7.1 \times 10^{-7})(5.0 \times 10^{-3}) = 3.6 \times 10^{-9}$$

Como este producto iónico es mayor que el valor de K_{ps} para AgCl debe precipitar al menos algo de AgCl. Eso demuestra que la primera hipótesis es incorrecta.

Como los dos halogenuros precipitan, ambas condiciones de los productos de solubilidad deben satisfacerse al mismo tiempo.

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10} \quad (1)$$

$$[Ag^+][Br^-] = 5.0 \times 10^{-13} \quad (2)$$

La tercera ecuación necesaria para definir las tres incógnitas es una que exprese el balance de las cargas positivas y negativas en disolución:

$$[Na^+] + [Ag^+] = [Cl^-] + [Br^-] + [NO_3^-]$$

$$0.0100 + [Ag^+] = [Cl^-] + [Br^-] + 0.0050$$

es decir

$$[Cl^-] + [Br^-] - [Ag^+] = 0.0050 \quad (3)$$

Se divide (*1*) entre (*2*): $[Cl^-]/[Br^-] = 360$. Se ve que el Br^- tiene un papel insignificante en la concentración total de aniones en la disolución. También, $[Ag^+]$ debe ser insignificante en (*3*), por la insolubilidad de las dos sales de plata. Ahora en (*3*) se puede suponer que $[Cl^-] = 0.0050$.

De (*1*),

$$[Ag^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.0050} = 3.6 \times 10^{-8}$$

De (*2*),

$$[Br^-] = \frac{5.0 \times 10^{-13}}{[Ag^+]} = \frac{5.0 \times 10^{-13}}{3.6 \times 10^{-8}} = 1.4 \times 10^{-5}$$

Verificación de hipótesis: tanto $[Ag^+]$ como $[Br^-]$ son insignificantes en comparación con 0.0050 M.

Observe que, en general, en presencia de los dos precipitados, la relación de las concentraciones de los aniones debe ser la misma que la relación correspondiente de los valores de K_{ps} (lo que se confirma con los resultados anteriores). También considere que la adición de algunas gotas extra de $AgNO_3$ (no las suficientes para disminuir apreciablemente $[Cl^-]$) producirá más AgCl(*s*), pero no cambiará los resultados anteriores.

18.22. ¿Cuánta Ag^+ quedaría en disolución después de mezclar volúmenes iguales de $AgNO_3$ 0.080 M y HOCN 0.080 M? El valor de K_{ps} de AgOCN es 2.3×10^{-7}. Para HOCN, $K_a = 3.5 \times 10^{-4}$.

www.FreeLibros.com

La reacción total es

$$Ag^+ + HOCN \rightleftharpoons AgOCN(s) + H^+ \qquad (1)$$

Se supone que esta reacción avanza casi hasta completarse (principalmente hacia la derecha); entonces se escribe K de la reacción inversa combinando K_{ps} y K_a.

$$\begin{array}{lll} & AgOCN(s) \rightleftharpoons Ag^+ + OCN^- & K_{ps} \\ \text{Se resta} & \underline{HOCN \rightleftharpoons H^+ + OCN^-} & K_a \\ & AgOCN(s) + H^+ \rightleftharpoons Ag^+ + HOCN & K = \dfrac{K_{ps}}{K_a} \end{array}$$

Después de tomar en cuenta la dilución al mezclar las dos disoluciones, la concentración de ion plata fue 0.040 M, que haría que H^+ fuera 0.040 M. No habría un exceso apreciable de HOCN cuando se llegara al equilibrio (se supone casi o totalmente completa la reacción). Con estos datos, si $[Ag^+] = x$, entonces $[HOCN] = x$ y $[H^+] = 0.040 - x$.

$$K = \frac{[Ag^+][HOCN]}{[H^+]} = \frac{x^2}{0.040 - x} = \frac{2.3 \times 10^{-7}}{3.5 \times 10^{-4}} = 6.6 \times 10^{-4}$$

La solución de la ecuación cuadrática es $x = 4.8 \times 10^{-3} = [Ag^+]$ remanente.

En resumen, aunque se mezclaron las mismas cantidades de reactivos, aproximadamente la octava parte de Ag^+ no precipitó $(4.8 \times 10^{-3})/(0.040)$. El H^+ generado en la reacción de precipitación evitó la ionización del HOCN, y el resultado fue que no hubo suficiente OCN^-.

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

IONES COMPLEJOS

18.23. Si se disuelve 0.0100 mol de $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ puro en un litro de agua pura, *a*) estime la concentración molar de Cu^{2+} sin tomar en cuenta las etapas intermedias de la disociación. *b*) Calcule la concentración molar de Cu^{2+} si se agregara 0.0100 mol de NH_3 a la disolución. *c*) ¿Qué estimación es mejor: *a*) o *b*)? Explique su respuesta. Para $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $K_d = 4.35 \times 10^{-13}$.

Resp. *a*) 4.43×10^{-4}; *b*) 4.35×10^{-7}; *c*) La estimación *a*) puede ser alta si en una disociación parcial se produce una cantidad apreciable de NH_3. El cálculo *b*) debe ser exacto, porque el amoniaco agregado es, con mucho, mayor que el que desprende el complejo.

18.24. Se adicionó 0.0010 mol de NaCl sólido a 1 L de $Hg(NO_3)_2$ 0.010 M. Calcule $[Cl^-]$ en equilibrio con el $HgCl^+$ recién formado. Para la formación de $HgCl^+$, $K_1 = 5.5 \times 10^6$. No considere el equilibrio K_2.

Resp. 2×10^{-9}

18.25. ¿Cuál es $[Cd^{2+}]$ en 1 L de disolución preparada disolviendo 0.0010 mol de $Cd(NO_3)_2$ y 1.5 mol de NH_3? El valor de K_d para la disociación de $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ en Cd^{2+} y $4NH_3$ es 3.6×10^{-8}. No tome en cuenta la cantidad de cadmio en complejos que contengan menos que 4 grupos NH_3.

Resp. 7×10^{-12}

18.26. El ion plata forma $[Ag(CN)_2]^-$ en presencia de exceso de CN^-. ¿Cuántos moles de KCN se deben agregar a 1 L de una disolución de Ag^+ 0.0005 M para disminuir $[Ag^+]$ a 1.0×10^{-19}? Para la disociación completa de $[Ag(CN)_2]^-$, $K_d = 3.3 \times 10^{-21}$.

Resp. 0.005 mol

18.27. En una investigación de la formación de complejos de SCN^- con Fe^{3+} se obtuvieron los valores de 130, 16 y 10 para K_1, K_2 y K_3, respectivamente. ¿Cuál es la constante general para la formación de $Fe(SCN)_3$ a partir de sus iones componentes, y cuál es la constante de disociación de $Fe(SCN)_3$ en sus iones más simples, de acuerdo con estos datos?

Resp. $K_s = 2.1 \times 10^4$ y $K_d = 4.8 \times 10^{-5}$

www.FreeLibros.com

18.28. El Sr^{2+} forma un complejo muy inestable con NO_3^-. Se encontró que una disolución diluida que contenía $Sr(ClO_4)_2$ 0.00100 M y KNO_3 0.050 M tenía el 75% de su estroncio en la forma Sr^{2+} sin formar complejos, y el resto como $[Sr(NO_3)]^+$. ¿Cuál es K_1 para la formación del complejo?

Resp. 6.7

18.29. Una disolución que se preparó para tener $Co(NO_3)_2$ 0.0100 M y N_2H_4 0.0200 M con una fuerza iónica total de 1, tuvo $[Co^{2+}]$ en equilibrio $= 6.2 \times 10^{-3}$. Suponiendo que el único complejo que se formó era $[Co(N_2H_4]^{2+}$, ¿cuánto vale K_1 aparente para la formación de complejo con esta fuerza iónica?

Resp. 38

18.30. Suponga que la disolución del problema 18.29 se diluye al doble, manteniendo su fuerza iónica de 1. Calcule las concentraciones molares de: *a*) $[CoN_2H_4]^{2+}$, *b*) Co^{2+} y *c*) N_2H_4.

Resp. *a*) 0.0012; *b*) 0.0038; *c*) 0.0088

18.31. Se mezclan volúmenes iguales de $Fe(ClO_4)_3$ 0.0010 M y KSCN 0.10 M. Con los datos del problema 18.27 calcule los porcentajes de hierro en las formas de Fe^{3+}, $[FeSCN]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$ y $Fe(SCN)_3$ en el equilibrio.

Resp. 8%, 50%, 40% y 2%

18.32. ¿Cuál es la concentración de Cd^{2+} libre en $CdCl_2$ 0.0050 M? Para la formación del complejo de cloruro y Cd^{2+}, $K_1 = 100$; no se necesita tomar en cuenta K_2 porque es muy pequeña en comparación con K_1.

Resp. 2.8×10^{-3} M

18.33. *a*) ¿Cuántos moles de NaCl habría que agregar a un litro de la disolución del problema 18.32 para disminuir la concentración del Cd^{2+} libre a una décima del cadmio total? *b*) ¿A qué concentración molar de $CdCl_2$ puro en agua el ion Cd^{2+} libre es sólo la décima parte del cadmio total?

Resp. *a*) 0.085 M; *b*) 0.082 M

PRODUCTO DE SOLUBILIDAD Y PRECIPITACIÓN

18.34. Calcule el valor de K_{ps} de los compuestos siguientes, cuyas solubilidades están en mol/L (M): *a*) $BaSO_4$, 1.05×10^{-5} M; *b*) TlBr, 1.9×10^{-3} M; *c*) $Mg(OH)_2$, 1.21×10^{-4} M; *d*) $Ag_2C_2O_4$, 1.15×10^{-4} M; *e*) $La(IO_3)_3$, 7.8×10^{-4} M

Resp. *a*) 1.1×10^{-10}; *b*) 3.6×10^{-6}; *c*) 7.1×10^{-12}; *d*) 6.1×10^{-12}; *e*) 1.0×10^{-11}

18.35. Calcule los productos de solubilidad de las sales siguientes, cuyas solubilidades están en g/L: *a*) CaC_2O_4, 0.0055g/L; *b*) $BaCrO_4$, 0.0037 g/L; *c*) CaF_2, 0.017 g/L.

Resp. *a*) 1.8×10^{-9}; *b*) 2.1×10^{-10}; *c*) 4.1×10^{-11}

18.36. El producto de solubilidad del SrF_2 a 25°C es 2.9×10^{-9}. *a*) Determine la solubilidad del SrF_2 a 25°C, en mol/L y en mg/mL. *b*) ¿Cuáles son $[Sr^{2+}]$ y $[F^-]$, en mol/L, en una disolución de SrF_2 saturada?

Resp. *a*) 9×10^{-4} mol/L, 0.11 mg/mL; *b*) $[Sr^{2+}] = 9 \times 10^{-4}$, $[F^-] = 1.8 \times 10^{-3}$

18.37. ¿Qué $[SO_4^{2-}]$ debe excederse para producir un precipitado de sulfato de radio, $RaSO_4$, en 500 mL de una disolución con 0.00010 mol de Ra^{2+}? Para $RaSO_4$, $K_{ps} = 4 \times 10^{-11}$.

Resp. 2×10^{-7}

18.38. Una disolución de Mg^{2+} 0.001 M. ¿Precipitará $Mg(OH)_2$ si la concentración de OH^- en la disolución es: *a*) 10^{-5} M, *b*) 10^{-3} M? Para $Mg(OH_2)$, $K_{ps} = 7.1 \times 10^{-12}$.

Resp. *a*) no; *b*) sí

18.39. Los trazadores radiactivos son una forma cómoda para medir las pequeñas concentraciones que se encuentran en la determinación de valores de K_{ps}. Se mezclaron exactamente 20.0 mL de disolución de $AgNO_3$ 0.0100 M con plata radiactiva (actividad 29 610 cuentas/min por mL) con 100 mL de KIO_3 0.0100 M. La mezcla se diluyó exactamente a 400 mL. Después de alcanzar el equilibrio se filtró una parte de la disolución para eliminar todos los sólidos, y su actividad fue 47.4 cuentas/min por mL. Calcule K_{ps} del $AgIO_3$.

Resp. 3.2×10^{-8}.

www.FreeLibros.com

18.40. Un procedimiento antiguo para determinar la cantidad de azufre en gasolina consiste en precipitar $BaSO_4$ en el paso final, y la especificación es que no se permite que haya quedado más de 1 μg de azufre en la disolución. Si la precipitación se hace a partir de 400 mL, ¿cuál debe ser la concentración del ion bario en exceso? Para el $BaSO_4$, $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-10}$.

Resp. $[Ba^{2+}]$ debe ser cuando menos 1.4×10^{-3} M

18.41. Una disolución contiene 0.0100 mol/L de cada uno de los iones Cd^{2+} y Mg^{2+}. *a*) ¿A qué pH debe llevarse para precipitar la cantidad máxima de un metal (indique cuál es) como hidróxido, sin precipitar el otro? *b*) ¿Qué fracción del metal precipitado quedará todavía en disolución? *c*) Para evitar la precipitación accidental de cualquier cantidad del metal más soluble, una persona cuidadosa detiene la adición de base cuando el pH es 0.50 unidades menor que el calculado en la parte *a*). Ahora, ¿qué fracción del metal menos soluble permanece en disolución? Los valores de K_{ps} son 7.1×10^{-12} para $Mg(OH)_2$, y 4.5×10^{-15} para $Cd(OH)_2$.

Resp. *a*) 9.43 para precipitar $Cd(OH)_2$; *b*) 6.2×10^{-4}; *c*) 6.2×10^{-3}

18.42. Cuando se usa amoniaco para precipitar un hidróxido metálico, la disolución queda regulada por el amonio que se forma como sigue:

$$Fe^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2(s) + 2NH_4^+$$

A un litro de $FeSO_4$ 0.0100 M se adicionaron 0.0400 mol de NH_3 concentrado (sin cambio importante del volumen). Para el $Fe(OH)_2$, $K_{ps} = 2 \times 10^{-15}$ y para el NH_3, $K_b = 1.75 \times 10^{-5}$. Calcule *a*) $[Fe^{2+}]$ final y *b*) el pH final.

Resp. 6×10^{-6}; *b*) pH = 9.24

18.43. Repita el problema 18.42 para el Mg^{2+} en vez de Fe^{2+}. Será mucho más complicado, porque para $Mg(OH)_2$, $K_{ps} = 7.1 \times 10^{-12}$. (*Sugerencia:* la ecuación algebraica de orden mayor se puede resolver fácilmente por tanteos.)

Resp. *a*) $[Mg^{2+}] = 0.0041$; *b*) pH = 9.62

18.44. Después de examinar los resultados del problema 18.43, una persona decidió precipitar el $Mg(OH)_2$ tan sólo con agregar 0.0400 mol de NaOH por litro a la disolución de Mg^{2+} 0.0100 M. (¡Además el cálculo se vuelve muy fácil!) Calcule: *a*) $[Mg^{2+}]$ final, y *b*) el pH final. *c*) Si la disolución también contuviera Ca^{2+} 0.0200 M, ¿precipitaría también $Ca(OH)_2$? Para $Ca(OH)_2$, $K_{ps} = 6.5 \times 10^{-6}$.

Resp. *a*) 1.8×10^{-8}; *b*) 12.30; *c*) sí

18.45. Regresando al problema 18.43, el magnesio se podría haber precipitado totalmente sólo con usar una cantidad de amoniaco suficientemente grande. Vuelva a calcular *a*) y *b*) para el caso de 0.400 mol de NH_3, en lugar de 0.0400 mol, y también conteste el inciso *c*) del problema 18.44 para este caso.

Resp. *a*) $[Mg^{2+}] = 6.4 \times 10^{-5}$; *b*) pH = 10.52; *c*) no, producto iónico < K_{ps}

18.46. Después de que $SrCO_3$ sólido alcanzó el equilibrio al ponerlo en una disolución reguladora de pH 8.60, esa disolución contuvo $[Sr^{2+}] = 1.6 \times 10^{-4}$. ¿Cuál es el valor de K_{ps} para $SrCO_3$? Para el ácido carbónico, H_2CO_3, $K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$.

Resp. 5.6×10^{-10}

18.47. Calcule la solubilidad, a 25°C, del $CaCO_3$ en un recipiente cerrado que contiene una disolución de pH 8.60. Para $CaCO_3$, $K_{ps} = 7.55 \times 10^{-9}$. Para el ácido carbónico, $K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$.

Resp. 5.9×10^{-4} M

18.48. ¿Cuánto AgBr podría disolverse en 1 L de NH_3 0.40 M? Para AgBr, $K_{ps} = 5.0 \times 10^{-13}$, y para $[Ag(NH_3)_2]^+$, $K_d = 6.0 \times 10^{-8}$.

Resp. 1.2×10^{-3} mol

18.49. Se preparó la disolución A mezclando volúmenes iguales de Cd^{2+} 0.0010 M y OH^- 0.0072 M, como sal neutra y base fuerte, respectivamente. Se preparó la disolución B mezclando volúmenes iguales de Cd^{2+} 0.0010 M y una disolución valorada de KI. ¿Cuál fue la concentración de la disolución valorada de KI si $[Cd^{2+}]$ final en las disoluciones A y B era la misma? Para $Cd(OH)_2$, $K_{ps} = 4.5 \times 10^{-15}$ y para la formación de $[CdI_4]^{2-}$, a partir de sus iones simples, $K_s = 4 \times 10^5$. No tome en cuenta el cadmio en todos los complejos de yoduro que no sean $[CdI_4]^{2-}$.

Resp. 2.3 M

www.FreeLibros.com

18.50. Tanto el Ag_2SO_4 como el $SrSO_4$ se agitan en agua pura. Para estas dos sales, los valores de K_{ps} son 1.5×10^{-5} y 3.2×10^{-7}, respectivamente. Calcule $[Ag^+]$ y $[Sr^{2+}]$ en la disolución saturada que resulta.

Resp. 3.1×10^{-2}; 2.1×10^{-5}

18.51. Calcule $[F^-]$ en una disolución saturada de MgF_2 y SrF_2 (preparada con la disolución de MgF_2 y SrF_2 en H_2O y quedando un exceso de ambos sólidos). Los valores respectivos de K_{ps} para las dos sales son 6.6×10^{-9} y 2.9×10^{-9}.

Resp. 2.7×10^{-3}

18.52. Se mezclaron volúmenes iguales de $AgNO_3$ 0.0200 M y HCN 0.0200 M. Calcule $[Ag^+]$ en el equilibrio. Para AgCN, $K_{ps} = 6.0 \times 10^{-17}$, y para HCN, $K_a = 4.93 \times 10^{-10}$.

Resp. 3.5×10^{-5}

18.53. Se mezclaron volúmenes iguales de $Sr(NO_3)_2$ 0.0100 M y $NaHSO_4$ 0.0100 M. Calcule $[Sr^{2+}]$ y $[H^+]$ en el equilibrio. Para $SrSO_4$, $K_{ps} = 3.2 \times 10^{-7}$, y para HSO_4^-, $K_a = 1.2 \times 10^{-2}$ (igual que la K_2 del H_2SO_4). Tome en cuenta la cantidad de H^+ necesaria para balancear la carga del SO_4^{2-} que queda en la disolución.

Resp. 6.7×10^{-4} y 4.8×10^{-3}

18.54. Se agita $C_2O_4Ag_2$ en exceso con *a*) HNO_3 0.00100 M y, por separado, con *b*) HNO_3 0.00030 M. ¿Cuál es el valor de $[Ag^+]$ en el equilibrio en las disoluciones resultantes de *a*) y *b*)? Para $C_2O_4Ag_2$, $K_{ps} = 6 \times 10^{-12}$, y para $C_2O_4H_2$, $K_2 = 6.4 \times 10^{-5}$. (K_1 es tan grande, que la concentración de ácido oxálico libre es insignificante.)

Resp. *a*) 5×10^{-4}; *b*) 3×10^{-4}

18.55. ¿Cuánto $Na_2S_2O_3$ sólido debe adicionarse a 1 L de agua para que 0.00050 mol de $Cd(OH)_2$ apenas se disuelva? Para $Cd(OH)_2$, $K_{ps} = 4.5 \times 10^{-15}$. Para la formación del complejo de $S_2O_3^{2-}$ con Cd^{2+}, K_1 y K_2 son 8.3×10^3 y 2.5×10^2, respectivamente. (*Sugerencia:* determine si el CdS_2O_3 o el $[Cd(S_2O_3)_2]^{2-}$ es la especie predominante en la disolución.)

Resp. 0.23 mol

18.56. Las titulaciones por precipitación con $AgNO_3$ se hacen por medición electrométrica de $[Ag^+]$ (como se describirá en el siguiente capítulo). Vea la factibilidad de titular una disolución que contiene NaCl 0.0010 M y NaI 0.0010 M con una disolución valorada de $AgNO_3$ 0.100 M. Calcule $[Ag^+]$ *a*) a medio camino al primer punto final; *b*) en el primer punto final; *c*) a medio camino al segundo punto final; *d*) en el segundo punto final; *e*) después de agregar un exceso de titulante, equivalente al NaCl original. Para AgCl, $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$; para AgI $K_{ps} = 8.5 \times 10^{-17}$. (Para simplificar, suponga que no cambia el volumen debido a la adición de titulante.)

Resp. *a*) 1.7×10^{-13}; *b*) 9.2×10^{-9}; *c*) 3.6×10^{-7}; *d*) 1.3×10^{-5}; *e*) 1.0×10^{-3}

Para los problemas 18.57 a 18.62 utilice las siguientes constantes para el H_2S:

Solubilidad = 0.10 mol/L $\qquad K_1 = 1.0 \times 10^{-7} \qquad K_2 = 1.2 \times 10^{-13}$

18.57. ¿Cuál es $[Ag^+]$ máxima posible en una disolución saturada de H_2S, de donde no ha habido precipitación? Para Ag_2S, $K_{ps} = 6.7 \times 10^{-50}$.

Resp. 7.5×10^{-19}

18.58. Determine $[S^{2-}]$ en una disolución saturada de H_2S a la que se le agregó HCl suficiente para producir una concentración de ion hidrógeno de 2×10^{-4} M.

Resp. 3×10^{-14}

18.59. ¿Precipitará FeS en una disolución saturada de H_2S si la disolución contiene 0.01 mol de Fe^{2+}/L y *a*) 0.2 mol de H^+/L? *b*) 0.001 mol de H^+/L? Para el FeS, $K_{ps} = 8 \times 10^{-19}$.

Resp. *a*) no; *b*) sí

18.60. En 1 L de una disolución de HCl 0.020 M están contenidos 0.0010 mol de Cd^{2+} y 0.0010 mol de Fe^{2+}. Esta disolución se satura con H_2S (para CdS, $K_{ps} = 1.4 \times 10^{-29}$, y para FeS, $K_{ps} = 8 \times 10^{-19}$). *a*) Determine cuál de los cationes precipita (si es que lo hace) como sulfuro. *b*) ¿Cuánto Cd^{2+} permanece en la disolución en el equilibrio?

Resp. *a*) sólo precipita el CdS; *b*) 4.7×10^{-12} mol

www.FreeLibros.com

18.61. Se trató de determinar el producto de solubilidad del Tl_2S; se determinó la solubilidad de este compuesto en agua pura, libre de CO_2, resultando 3.6×10^{-5} mol/L. ¿Cuál es el valor de K_{ps} del Tl_2S? Suponga que el sulfuro disuelto se hidroliza totalmente en HS^-, y que no prosigue la hidrólisis hasta H_2S.

Resp. 8×10^{-21}

18.62. Calcule la solubilidad de FeS en agua pura. $K_{ps} = 8 \times 10^{-19}$. (*Sugerencia:* no se puede pasar por alto la segunda etapa de la hidrólisis, que produce H_2S.)

Resp. 4×10^{-7} M

www.FreeLibros.com

ELECTROQUÍMICA 19

En este capítulo se explicarán dos aspectos de la relación entre química y electricidad. El primero es la *electrólisis*, la descomposición (*lisis*) de los compuestos cuando la electricidad pasa por las disoluciones. El segundo tema es la *acción como celda galvánica*, que es la generación de *electricidad* (un flujo de electrones) durante la reacción química.

UNIDADES ELÉCTRICAS

El *coulomb*, C, es la unidad SI de carga eléctrica. Desde el punto de vista de las partículas fundamentales, la unidad *elemental* (capítulo 8) es la carga de un protón (o de un electrón, de magnitud igual pero de signo contrario). No se conoce partícula química cuya carga no sea un múltiplo de esta carga elemental, que es 1.602×10^{-19} C.

La *corriente eléctrica* es la intensidad de flujo de la carga. Su unidad SI es el *ampere* (A), que es la intensidad de flujo de un coulomb por segundo (1 A = 1 C/s).

La *diferencia de potencial eléctrico* entre dos puntos de un circuito causa la transferencia de carga de un punto a otro. El *volt* (V) es la unidad SI de potencial eléctrico. Cuando una carga de 1 C atraviesa un potencial de 1 V, gana 1 J de energía. En resumen:

$$\begin{aligned}\text{Energía (J)} &= (\text{carga en coulombs}) \times (\text{diferencia de potencial en volts}) \\ &= (\text{corriente en amperes}) \times (\text{tiempo en segundos}) \times (\text{diferencia de potencial en volts}) \qquad (19\text{-}1)\end{aligned}$$

El *watt* (W) es la unidad SI de *potencia* (eléctrica y de otras clases). Un watt se produce cuando se efectúa 1 J de trabajo en 1 s. De la ecuación (*19-1*),

$$\text{Potencia (W)} = (\text{corriente en amperes}) \times (\text{diferencia de potencial en volts}) \qquad (19\text{-}2)$$

Por lo general, en electroquímica se maneja corriente directa (CD) por razones que se mencionarán más adelante. Sin embargo, la descripción anterior de unidades se aplica por igual a la corriente alterna (CA), el tipo de corriente que normalmente se utiliza en el hogar y el laboratorio.

LEYES DE FARADAY DE LA ELECTRÓLISIS

1. La masa de cualquier sustancia liberada o depositada en un electrodo es proporcional a la carga eléctrica (es decir, a la cantidad de coulombs) que ha pasado por el electrólito.
2. Las masas de distintas sustancias, liberadas o depositadas por la misma cantidad de electricidad (es decir, la misma cantidad de coulombs), son proporcionales a las masas equivalentes (capítulo 12) de las sustancias.

www.FreeLibros.com

Ahora se puede demostrar que estas leyes (determinadas por Michael Faraday más de medio siglo antes del descubrimiento del electrón) son consecuencias simples de la naturaleza eléctrica de la materia. En cualquier electrólisis debe efectuarse una oxidación en el ánodo para proporcionar los electrones que abandonan ese electrodo. También es necesaria una reducción en el cátodo, que elimine los electrones que fluyen por el sistema desde una fuente externa (una batería u otra fuente de CD). De acuerdo con el principio de continuidad de la corriente deben descargarse electrones en el cátodo exactamente con la misma rapidez con la que se suministran en el ánodo. Por definición de la masa equivalente en las reacciones de oxidación-reducción, la cantidad de *equivalentes* en la reacción en el electrodo debe ser proporcional a la cantidad de carga transportada hacia o desde la celda electrolítica. Además, la cantidad de equivalentes es igual a la cantidad de *moles de electrones* transportados en el circuito. La *constante de Faraday* (F) es igual a la carga de un mol de electrones, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\mathsf{F} = N_a \times e = (6.022 \times 10^{23} e^-/\text{mol})(1.602 \times 10^{-19}\,\text{C}/e^-) = 96\,500\,\text{C/mol}$$

El símbolo N_a representa al número de Avogadro de electrones, y e es la carga elemental, 1.602×10^{-19} C/e^-. Como se ha usado en los capítulos anteriores, se podrá usar $n(e^-)$ para indicar los moles de carga electrónica, es decir, la cantidad de equivalentes.

La masa equivalente necesaria en los cálculos electrolíticos se puede determinar por inspección de la semirreacción del proceso en el electrodo. Por ejemplo, la reducción de Cu^{2+} es:

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu \quad \text{en el cátodo}$$

La masa equivalente de cobre es la cantidad de cobre relacionada con *un* mol de electrones; se requieren dos moles de electrones por cada mol de cobre. Por consiguiente, la masa equivalente del cobre es $\frac{1}{2}$ de la masa molar. Suponga que la reacción de reducción del cobre fuera:

$$Cu^{+} + e^- \rightarrow Cu \quad \text{en el cátodo}$$

Entonces, la masa equivalente del cobre sería un mol. Observe que, en este caso, un mol de cobre se reduce con un mol de electrones.

Suponga que se tuvieran las siguientes reacciones:

$$a)\ Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad b)\ Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$$

En el caso de *a*), una masa equivalente sería un mol de hierro ($1e^-$), pero una masa equivalente para *b*) sería $\frac{1}{3}$ de mol de Fe ($3e^-$).

CELDAS VOLTAICAS

Muchas reacciones de oxidación-reducción se pueden efectuar de tal modo que generen electricidad. Los dispositivos donde se efectúan se llaman celdas *voltaicas* o celdas *galvánicas*. En principio, toda reacción (acuosa) espontánea de oxidación-reducción puede generar electricidad si se cumplen los siguientes requisitos:

1. Los agentes oxidante y reductor no se encuentran en contacto físico entre sí, más bien están contenidos en compartimientos separados: las *semiceldas*. Cada semicelda contiene una disolución y un conductor (electrodo) que suele ser un metal.
2. El agente reductor o el agente oxidante en una semicelda puede ser el electrodo mismo, una sustancia sólida depositada en él, un gas que burbujee en torno al electrodo o un soluto de la disolución en la que está introducido el electrodo. Al igual que en la electrólisis, el electrodo en el que sucede la reducción es el *cátodo* y en el que ocurre la oxidación es el *ánodo.* (*Sugerencia: Oxidación-ánodo* y *reducción-cátodo* guardan orden alfabético entre sí.)
3. Las disoluciones de las dos semiceldas se conectan de tal manera que permiten a los iones moverse entre ellas. Entre los arreglos posibles se encuentran: *a*) la estratificación cuidadosa de la disolución menos densa sobre la disolución más densa; *b*) la separación de las dos disoluciones mediante una sustancia porosa, como porcelana sin vidriar o una sustancia fibrosa empapada en un electrólito, o *c*) la inserción de una disolución de un electrólito de conexión (un *puente salino*) entre las dos disoluciones.

www.FreeLibros.com

El potencial generado entre los dos electrodos provoca el flujo de una corriente eléctrica y que se efectúen las reacciones de semicelda siempre y cuando haya un circuito completo y los reactivos. El flujo de la electricidad es en esencia en un círculo: el flujo de e^- se inicia en algún lugar, fluye y regresa al origen.

La figura 19-1*a*) muestra una celda galvánica en la que cada semicelda consiste en un metal en contacto con una disolución de iones del mismo metal. La dirección de la reacción, la dirección de la corriente y el voltaje se han determinado con los métodos que se describen en las secciones siguientes. Hay diferentes estructuras de semiceldas, que dependen de los estados de la materia de los reactivos y los productos. La figura 19-1*b*) muestra un dispositivo para una semicelda de hidrógeno (gaseoso) en la que la forma reducida (H_2 gaseoso) se halla adsorbida en una superficie de platino. El electrodo de platino es inerte y actúa como conductor del flujo de electrones. La figura 19-1*c*) muestra una semicelda en la que el electrodo es de platino (inerte, mas conductor de electrones), pero tanto las formas oxidada como reducida se encuentran en disolución.

El presente capítulo estudia principalmente reacciones en medios acuosos, pero se pueden ampliar los principios a las celdas de combustible y otras baterías, como las baterías de alta temperatura con electrólitos no acuosos exóticos.

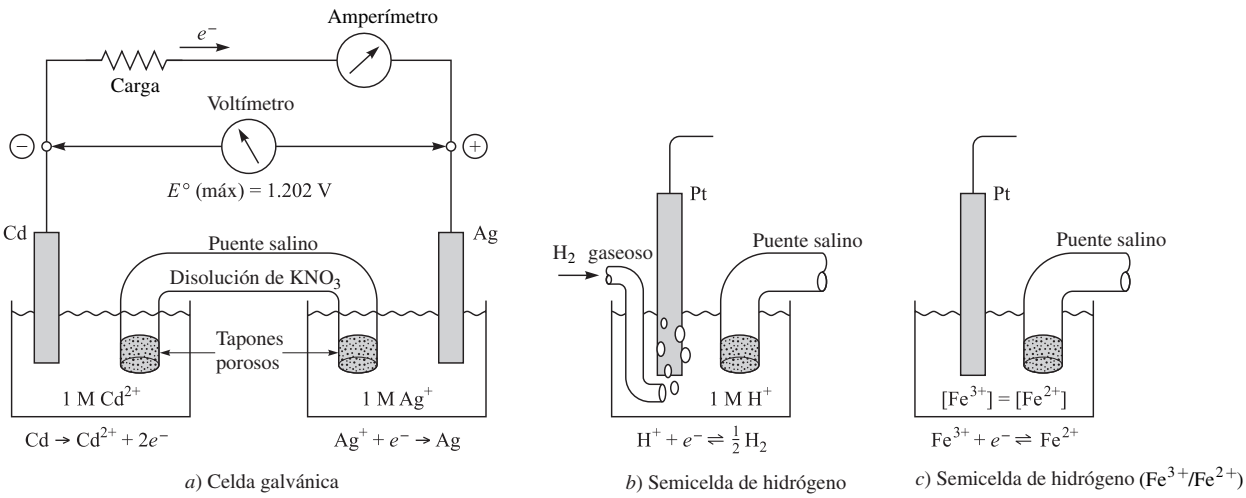


Figura 19-1

POTENCIALES ESTÁNDAR DE SEMICELDA

La reacción que sucede en cada semicelda se puede representar con una ecuación parcial iónica-electrónica del tipo que se describió en el capítulo 11. Toda la operación de la celda implica un flujo de electrones en un circuito externo. Los electrones generados en la semirreacción de oxidación (la oxidación) llegan al ánodo, viajan por el circuito externo hasta el cátodo y son tomados por la semirreacción (reducción) que se efectúa en el cátodo. Como la carga total de un conjunto completo de reacciones debe ser neutra, la cantidad de electrodos emitidos en el ánodo (reacción de oxidación) y la de los que son tomados en el cátodo (reacción de reducción) debe ser exactamente igual. Esto también se cumple en la combinación (la suma) de las dos semirreacciones implicadas en la reacción total o en la suma, como en el capítulo 11. Al igual que con las reacciones balanceadas en los capítulos anteriores, los electrones no se escribirán en la suma de reacciones.

En la semicelda que contiene al cátodo, el producto de oxidación se acumula cuando está funcionando la semicelda. El agente reductor también se halla en esta semicelda (es la sustancia que se oxida). El agente reductor y su producto de oxidación se llaman un *par* y están en la misma semicelda. De igual modo, la otra semicelda contiene un par formado por el agente oxidante y su producto de reducción. Un par determinado, formado por el producto y el reactivo de una semirreacción de oxidación-reducción, puede ser la parte reductora de la celda galvánica y a veces la parte oxidante; el papel depende de cuál es el otro par. Por ejemplo, el par (Fe^{3+}/Fe^{2+}) toma el papel de oxidante cuando se acopla con el par (Zn^{2+}/Zn), fuertemente reductor. Por otro lado, el par ($Fe^{3+}|Fe^{2+}$) tiene un papel reductor cuando

www.FreeLibros.com

se acopla con el par ($Ce^{4+}|Ce^{3+}$), fuertemente oxidante. *La notación que se emplea en el final de este párrafo,* ($Fe^{3+}|Fe^{2+}$) *por ejemplo, tiene la forma oxidada* (Fe^{3+}) *en el lado izquierdo, una línea vertical que separa los componentes de la semicelda, y la forma reducida* (Fe^{2+}) *en el lado derecho*.

Cada par tiene la capacidad de consumir electrones. A esta capacidad se le puede asignar un valor numérico, llamado *potencial de electrodo*. El potencial de electrodo es el potencial de una semicelda en comparación con la celda de hidrógeno (celda estándar de hidrógeno), que se define como productora de 0.000 volts. Cuando se combinan dos pares en una celda completa, el par que tiene el potencial de electrodo mayor proporciona el agente oxidante, absorbe electrones del circuito externo en su electrodo y es positivo. El otro par suministra el agente reductor, cede electrones de su electrodo hacia el circuito externo y es negativo. La fuerza conductora para el flujo de la corriente es la *diferencia algebraica* entre los dos potenciales. Esta diferencia es igual al voltaje de salida de la celda, en condiciones estándar.

Tabla 19-1 Potenciales estándar de reducción a 25°C

Reacción	E^o/V
$F_2 + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2.87
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	1.96
$Co^{3+} + e^- \rightarrow Co^{2+}$	1.92
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.763
$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ (en $HClO_4$ 1 M)	1.70
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.358
$Tl^{3+} + 2e^- \rightarrow Tl^+$	1.25
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.229
$Br_2 + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1.065
$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 4Cl^-$	1.002
$Pd^{2+} + 2e^- \rightarrow Pd$	0.915
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.7991
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.771
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O_2$	0.695
$I_2(s) + 2e^- \rightarrow 2I^-$	0.535
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.520
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$	0.361
$[Co(dip)_3]^{3+} + e^- \rightarrow [Co(dip)_3]^{2+}$	0.34
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.34
$Ge^{2+} + 2e^- \rightarrow Ge$	0.247
$[PdI_4]^{2-} + 2e^- \rightarrow Pd + 4I^-$	0.18
$Sn^{4+} + 2e^- \rightarrow Sn^{2+}$	0.15
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + e^- \rightarrow Ag + 2S_2O_3^{2-}$	0.017
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.0000
$Ge^{4+} + 2e^- \rightarrow Ge^{2+}$	0.00
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	−0.126
$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	−0.14
$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	−0.257
$Tl^+ + e^- \rightarrow Tl$	−0.336
$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	−0.403
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	−0.44
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	−0.7626
$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	−2.713
$Li^+ + e^- \rightarrow Li$	−3.040

www.FreeLibros.com

El valor numérico de un potencial de electrodo depende de la naturaleza de las sustancias químicas, la temperatura y las concentraciones de los diversos componentes del par. Para fines de referencia, los potenciales de semicelda se miden en los estados estándar de todas las sustancias químicas. Se define el *estado estándar* como 1 atm de presión, para los gases (la diferencia entre 1 bar y 1 atm es insignificante para los fines de este capítulo), la sustancia pura para los líquidos o sólidos, y concentraciones de 1 molar de todo soluto no gaseoso que aparezca en la reacción balanceada de semicelda. Los potenciales de referencia determinados con estos parámetros se llaman *potenciales estándar de electrodo* y, al estar representados como reacciones de reducción (tabla 19.1), suelen llamarse *potenciales estándar de reducción* (E^o). E^o también se utiliza para representar al potencial estándar calculado con los potenciales estándar de reducción de la celda completa. Algunos de los valores de la tabla 19-1 podrán no concordar completamente con otras fuentes, pero se usarán para los cálculos en este libro.

Un par con un valor de E^o grande positivo, como el ($F_2|F^-$), es fuertemente oxidante, captura electrones del electrodo y experimentalmente es *positivo* con respecto al electrodo de hidrógeno. Por el contrario, un par con un valor de E^o grande negativo, como el ($Li^+|Li$), es fuertemente reductor y, en consecuencia, sufre oxidación, transfiriendo electrones al electrodo. Esa semicelda estándar es *negativa* comparada con un electrodo estándar de hidrógeno, porque el circuito externo recibe electrones del electrodo de la semicelda.

COMBINACIONES DE PARES

Hay una forma de combinar dos reacciones de semicelda en la que los electrones no se simplifican. No puede corresponder a una celda completa, porque en ella los electrones siempre se simplifican. Esa situación es hipotética y se utiliza para calcular potenciales de semicelda desconocidos, con base en dos potenciales de semicelda conocidos. En ese caso, la cantidad de electrones no se puede omitir y se suma algebraicamente. Como se describe en la siguiente sección, si n es la cantidad de electrones en una semirreacción, nE^o es proporcional a la energía libre asociada con ella. Como en el capítulo 16, cuando se suman dos reacciones, también se pueden sumar sus energías libres para obtener la energía libre de la reacción total (neta). En este caso, la regla es la siguiente:

Si dos semirreacciones de reducción se suman o se restan para obtener una tercera semirreacción de reducción, los dos productos nE^o se suman o se restan, respectivamente, para obtener el valor de nE^o de la semirreacción resultante.

EJEMPLO 1 Calcule E^o para el par ($Fe^{3+}|Fe$) usando valores de la tabla 19-1.

		E^o	n	nE^o
	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.44 V	2	-0.88 V
	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.77 V	1	0.77 V
Suma:	$Fe^{3+} + 3e^- \rightarrow Fe$		3	-0.11 V

Como nE^o para la semirreacción resultante es -0.11 V, y n es 3, E^o debe ser $-0.11/3 = -50.04$ V.

Gracias a esta regla se puede reducir la longitud de las tablas compiladas, porque se pueden calcular muchas semirreacciones, aunque no aparezcan en tablas.

ENERGÍA LIBRE, POTENCIALES NO ESTÁNDAR Y LA DIRECCIÓN DE LAS REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

El análisis que siguió a la ecuación (*16-4*) indicó que la *disminución* de energía libre de un sistema se puede igualar con la cantidad máxima de trabajo que puede efectuar el sistema a temperatura y presión constantes, en formas distintas al trabajo de expansión o contracción. En este punto se puede usar ese principio tomando en cuenta, de la ecuación (*19-1*), que el trabajo eléctrico efectuado por una celda galvánica es igual al voltaje multiplicado por la carga eléctrica transferida en cualquiera de los electrodos. Para el paso de n moles de electrones, la carga transferida es $n\mathsf{F}$. Eso indica que el trabajo eléctrico, en joules, es igual a $n\mathsf{F}E$. La cantidad *máxima* de trabajo realizado por una celda galvánica es igual al valor de $n\mathsf{F}E$ en condiciones en las que los procesos en los electrodos sean reversibles. La reversibilidad se

www.FreeLibros.com

puede aproximar para muchos electrodos si el potencial de celda se mide a una corriente muy baja; esas mediciones son la base de los valores que se utilizan para la elaboración de tablas, como la tabla 19-1. Como el trabajo eléctrico es la única forma de trabajo distinta del trabajo de expansión o de contracción, efectuado en la celda galvánica típica, el principio de la energía libre se puede enunciar como sigue:

$$\Delta G = -n\mathsf{F}E \tag{19-3}$$

La dependencia entre el potencial de una celda y las concentraciones de los reactivos y los productos se puede deducir de la dependencia conocida de G respecto a la concentración, ecuación (*16-6*).

$$E = \frac{\Delta G}{n\mathsf{F}} = \frac{\Delta G^{\circ} + RT \ln Q}{n\mathsf{F}} \tag{19-4}$$

Como en el capítulo 16, la ecuación (*19-4*) emplea $R = 8.3145$ J/K y ΔG en joules. Cuando todos los reactivos y los productos están en sus estados estándar, $Q = 1$ (capítulo 16) y $E = E^{\circ}$. Al sustituir en la ecuación (*19-4*) se obtiene la *ecuación de Nernst*:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{n\mathsf{F}} \ln Q \tag{19-5}$$

Cuando se combinan las constantes, y el logaritmo natural se convierte en logaritmo común, la ecuación del potencial (en volts) a 25°C se convierte en:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log Q \tag{19-6}$$

En la ecuación (*19-6*), n es adimensional. Para una semirreacción, n es la cantidad de electrones en la semiecuación; para la reacción de celda completa, n es la cantidad de electrones en *una* de las semiecuaciones multiplicadas, antes de simplificar los electrones. La ecuación de Nernst se relaciona estrechamente con las leyes del equilibrio químico. El principio de Le Châtelier se aplica al potencial de una celda en el mismo sentido que se aplica al rendimiento de un proceso en equilibrio. Como Q es una fracción que tiene las concentraciones de los productos en el numerador (arriba) y las concentraciones de los reactivos en el denominador (abajo), un aumento de la concentración del producto reduce el potencial, y un aumento de la concentración del reactivo aumenta el potencial.

Con el mismo tipo de ecuación se puede describir la dependencia entre la concentración y el potencial de una semicelda (es decir, el potencial de electrodo). En este caso, Q contiene términos en el numerador con los productos de la reacción de semicelda balanceada escrita como una reducción. Los términos en el denominador contienen los reactivos. Ni el numerador ni el denominador contienen electrones. Por ejemplo,

$$E(\mathrm{Fe^{3+}}|\mathrm{Fe^{2+}}) = E^{\circ}(\mathrm{Fe^{3+}}|\mathrm{Fe^{2+}}) - 0.0592 \log \frac{[\mathrm{Fe^{2+}}]}{[\mathrm{Fe^{3+}}]}$$

$$E(\mathrm{MnO_4^-}|\mathrm{Mn^{2+}}) = E^{\circ}(\mathrm{MnO_4^-}|\mathrm{Mn^{2+}}) - \frac{0.0592}{5} 0.0592 \log \frac{[\mathrm{Mn^{2+}}]}{[\mathrm{MnO_4^-}][\mathrm{H^+}]^8}$$

Reacciones espontáneas de oxidación-reducción

Si el potencial de una celda completa es positivo, el cambio de energía libre es negativo, de acuerdo con la ecuación (*19-3*). Entonces, la reacción de oxidación-reducción correspondiente es espontánea tal como esté escrita. La celda galvánica funcionaría en forma espontánea, proporcionando electrones al circuito externo en la semicelda donde se efectúe la oxidación. Si el potencial es negativo, la energía libre es positiva y la reacción correspondiente no se efectúa espontáneamente. Estas afirmaciones sobre la dirección de reacciones espontáneas son válidas, ya sea que la reacción se efectúe en una celda galvánica o en un proceso ordinario en el que todos los reactivos y productos se mezclan en el mismo recipiente. Esto es cierto porque el cambio de energía libre en una reacción depende de las concentraciones, pero no de la forma en que se efectúe la reacción. En particular, si ambos miembros, reducido y oxidado, de los dos pares se mezclan (todos en sus estados estándar), cualquier agente reductor puede reducir a un agente oxidante que

www.FreeLibros.com

esté arriba en la tabla de potenciales estándar de electrodo. La misma regla de la posición relativa se puede aplicar para valores generales de las concentraciones, sustituyendo a E^o con E para cada semicelda, calculado con la ecuación de Nernst. En general, las estimaciones cualitativas basadas en valores de E^o no cambian, aun cuando haya desviaciones moderadas de los estados estándar, si los dos valores de E^o se hallan separados al menos por varias décimas de volt.

Se debe hacer notar que las estimaciones con esta regla indican que las reacciones *podrían* ocurrir, pero no dicen nada acerca de la velocidad con la que *sí* se efectúen.

Reacciones de electrodo en la electrólisis

Una reacción de oxidación-reducción que no es espontánea, para la cual el potencial de celda calculado es negativo, se puede inducir por electrólisis. Esta reacción se puede deber a que un potencial externo impulse a los electrones hacia el par que sufre la reducción y extraiga electrones del par donde se efectúe la oxidación. El potencial externo *mínimo* requerido para la electrólisis es el valor del potencial de celda calculado para la reacción.

En condiciones casi reversibles, se aplica la siguiente regla:

De todas las reducciones posibles que puedan efectuarse durante la electrólisis en un cátodo, es más probable aquella para la cual el potencial de electrodo es algebraicamente máximo.

Naturalmente, lo inverso también es cierto: la oxidación más probable en el ánodo es aquélla para la cual el potencial de electrodo es algebraicamente mínimo. Al aplicar la regla se debe tomar en cuenta que: *a*) una molécula o ion de soluto puede sufrir oxidación o reducción; *b*) el ánodo mismo puede sufrir oxidación, y *c*) el disolvente puede sufrir oxidación o reducción.

EJEMPLO 2 Ilustre la posibilidad *c*) para el agua a 25°C.

La *reducción* de hidrógeno molecular se encuentra en la tabla 19-1:

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \qquad E^o = 0.000\,V$$

Suponga que se deja acumular H_2 gaseoso a una presión parcial de 1 atm. En disoluciones neutras, cuando $[H^+] = 10^{-7}$ y la presión de H_2 conserva este valor unitario, el cálculo es:

$$E = E^o - \frac{0.0592}{2}\log\frac{P(H_2)}{[H^+]^2} = 0.000 - 0.0296\log\frac{1}{(10^{-7})^2}$$
$$E = 0.000 - 0.0296 \times 14 = -0.414\,V$$

El agua es mucho más difícil de reducir, pero el hidrógeno es más fácil de oxidar en disoluciones neutras que en ácidos.

Para la oxidación de agua a oxígeno molecular, se escribe, de la tabla 19-1:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad E^o = 1.229\,V$$

Los estados estándar a los que se refiere el valor de E^o son 1 atm para oxígeno gaseoso y 1 mol/L para H^+. Se puede calcular E para la semicelda anterior, con disoluciones neutras en las que $[H^+] = 10^{-7}$, aplicando la ecuación de Nernst. Suponiendo que el oxígeno permanece en su estado estándar, $P(O_2) = 1$ atm,

$$E = E^o - \frac{0.0592}{4}\log\frac{1}{[H^+]^4 P(O_2)} = 1.229 - 0.0148\log\frac{1}{(10^{-7})^4}$$
$$E = 1.229 - 0.0148 \times 28 = 0.815\,V$$

Entonces, es más difícil que el oxígeno se reduzca, pero es más fácil que el agua se oxide, en disoluciones neutras que en ácidas.

PROBLEMAS RESUELTOS

UNIDADES ELÉCTRICAS

19.1 Un foco utiliza una corriente de 2.0 A. Calcule la carga, en coulombs, que utiliza el foco en 30 s.

$$\text{Carga en coulombs} = (\text{corriente en amperes}) \times (\text{tiempo en segundos}) = (20.0\,A)(30\,s) = 60\,C$$

www.FreeLibros.com

19.2. ¿Cuánto tiempo se requiere para que pasen 36 000 C por una cuba de galvanoplastia que usa 5 A de corriente?

$$\text{Tiempo en segundos} = \frac{\text{carga en coulombs}}{\text{corriente en amperes (C/s)}} = \frac{36\,000\,\text{C}}{5\,\text{C/s}} = 7\,200\,\text{s} \qquad \text{o sea} \qquad 2\,\text{h}$$

19.3. Un generador proporciona 15 A a 120 V. *a*) Calcule la potencia, en kW, que suministra el generador. *b*) ¿Cuánta energía eléctrica, en kilowatt-horas, suministra el generador en 2 horas? *c*) ¿Cuál es el costo de esta energía, a 6 centavos (¢) por kilowatt-hora?

a) $$\text{Potencia} = (15\,\text{A})(120\,\text{V}) = 1\,800\,\text{W} = 1.8\,\text{kW}$$

b) $$\text{Energía} = (1.8\,\text{kW})(2\,\text{h}) = 3.6\,\text{kW}\cdot\text{h}$$

c) $$\text{Costo} = (3.6\,\text{kW}\cdot\text{h})(6\text{¢}/\,\text{kW}\cdot\text{h}) = 22\text{¢}$$

19.4. Se enrolló una resistencia para calentador en torno a un cilindro metálico de 50 g. Durante 24 s pasó una corriente de 0.65 A por el calentador, y la caída de voltaje medida a través del calentador fue 5.4 V. La temperatura del cilindro era 22.5°C antes del calentamiento y 29.8°C después. Con estos datos, ¿cuál es el calor específico del cilindro metálico, en J/$g\cdot$ K?

De acuerdo con (*19-1*), $$\text{Entrada de energía} = (0.65\,\text{A})(5.4\,\text{V})(24\,\text{s}) = 84\,\text{J}$$

Pero también $$\text{Entrada de energía} = (\text{masa}) \times (\text{calor específico}) \times (\text{aumento de temperatura})$$

Por consiguiente, $$84\,\text{J} = (50\,\text{g})(\text{calor específico})[(29.8 - 22.5)\text{K}]$$

Se resuelve la última ecuación y el calor específico resulta 0.23 J/g $\cdot$ K.

19.5. ¿Cuántos electrones pasan por segundo a través del área transversal de un alambre de cobre que conduce 10^{-16} A?

Ya que 1A $= 1$ C/s $$\text{Flujo} = \frac{1 \times 10^{-16}\,\text{C/s}}{1.6 \times 10^{-19}\,\text{C}/e^-} = 600e^-/\text{s}$$

LEYES DE FARADAY DE LA ELECTRÓLISIS

19.6. Se pasan exactamente 0.2 mol de electrones a través de tres celdas electrolíticas en serie. Una contiene ion plata, la segunda ion zinc y la última ion hierro(III). Suponga que la única reacción en el cátodo de cada celda es la reducción del ion al metal. ¿Cuántos gramos de cada metal se depositarán?

Un mol de electrones deposita 1 eq de un elemento. Las masas equivalentes de Ag^+, Zn^{2+} y Fe^{3+} son

$$\frac{107.9\,\text{g Ag}}{1\,\text{mol}\,e^-} = 107.9\ \text{g Ag/mol}\,e^- \qquad \frac{65.39\,\text{g Zn}}{2\,\text{mol}\,e^-} = 32.70\,\text{g Zn/mol}\ e^- \qquad \frac{55.85\,\text{g Fe}}{3\,\text{mol}\,e^-} = 18.62\,\text{g Fe/mol}\,e^-$$

Entonces se aplican los datos del problema y lo que se acaba de calcular:

$$\text{Ag depositada} = (0.2\,\text{mol}\,e^-)(107.9\,\text{g/mol}\,e^-) = 21.58\,\text{g Ag}$$

$$\text{Zn depositado} = (0.2\,\text{mol}\,e^-)(32.70\,\text{g/mol}\,e^-) = 6.54\,\text{g Zn}$$

$$\text{Fe depositado} = (0.2\,\text{mol}\,e^-)(18.62\,\text{g/mol}\,e^-) = 3.72\,\text{g Fe}$$

19.7. Una corriente de 5.00 A que pasa durante 30 min deposita 3.048 g de Zn en el cátodo. Calcule la masa equivalente del zinc, a partir de esta información.

$$\text{Cantidad de coulombs usados} = (5.00\,\text{A})[(30 \times 60)\,\text{s}] = 9.00 \times 10^3\,\text{C}$$

$$n(e^-)\ \text{usados} = \frac{9.00 \times 10^3\text{C}}{9.65 \times 10^4\,\text{C/mol}\,e^-} = 0.0933\,\text{mol}\,e^-$$

$$\text{Masa equivalente} = \text{masa depositada por 1 mol de}\ e^- = \frac{3.048\,\text{g}}{0.0933\,\text{mol}\,e^-} = 32.7\,\text{g/eq}$$

www.FreeLibros.com

19.8. Cierta corriente libera 0.504 g de hidrógeno en dos horas. ¿Cuántos gramos de oxígeno y cobre (de una disolución de Cu^{2+}) puede liberar la misma corriente durante el mismo tiempo?

Las masas de sustancias diferentes liberadas por la misma cantidad de coulombs son proporcionales a sus masas equivalentes. La masa equivalente del hidrógeno es 1.008 g, la del oxígeno es 8.00 g y la del cobre es 31.8 g.

$$\text{Cantidad de equivalentes de hidrógeno en } 0.504\,\text{g} = \frac{0.504\,\text{g}}{1.008\,\text{g/eq}} = 0.500\,\text{eq}$$

Entonces, se puede liberar 0.500 eq de cualquier elemento en estas mismas condiciones.

$$\text{Masa de oxígeno liberado} = 0.500\ \text{eq} \times 8\ \text{g/eq} = 4.00\ \text{g de oxígeno}$$
$$\text{Masa de cobre liberado} = 0.500\ \text{eq} \times 31.8\ \text{g/eq} = 15.9\ \text{g}$$

La masa equivalente de cualquier sustancia en una electrólisis está determinada por la semirreacción balanceada. Para la liberación de oxígeno a partir del agua, la reacción en el ánodo es:

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

La masa molar del O_2 es 32.00. La masa equivalente es la masa molar dividida entre la cantidad de electrones que deben pasar para producir una molécula, o 32.00/4 = 8.00.

19.9. La misma cantidad de electricidad que liberó 2.158 g de Ag se hizo pasar por una disolución de una sal de oro y se depositó 1.314 g de Au. La masa equivalente de la plata es 107.9 g. Calcule la masa equivalente del oro e indique su estado de oxidación en esta sal.

$$\text{Cantidad de equivalentes de Ag en } 2.158\,\text{g} = \frac{2.158\,\text{g Ag}}{107.9\,\text{g Ag/eq}} = 0.02000\,\text{eq Ag}$$

Como 1.314 g de Au debe representar 0.02000 equivalentes, entonces:

$$\text{Masa equivalente de Au} = \frac{1.314\,\text{g}}{0.02000\,\text{eq}} = 65.70\,\text{g/eq}$$

El estado de oxidación es la cantidad de electrones necesarios para formar un átomo de oro por reducción.

$$\text{Estado de oxidación} = \frac{\text{masa molar de Au}}{\text{masa equivalente de Au}} = \frac{197.0}{65.7} = 3$$

Y como esto es una *reducción*, el número de oxidación del oro implicado es positivo, Au^{3+}.

19.10. ¿Cuánto tiempo se tardaría en depositar 100 g de Al en una cuba electrolítica con Al_2O_3 con una corriente de 125 A?

La masa equivalente del Al en Al^{3+} así como otros cálculos son:

$$\text{Masa equivalente de Al} = \frac{1}{3}\ \text{masa molar} = \frac{1}{3}(27.0) = 9.0\,\text{g Al/mol } e^-$$
$$n(e^-) = \frac{100\,\text{g Al}}{9.0\,\text{g Al/mol } e^-} = 11.1\,\text{mol } e^-$$
$$\text{Tiempo} = \frac{\text{carga}}{\text{corriente}} = \frac{(11.1\,\text{mol } e^-)(9.65 \times 10^4\,\text{C/mol } e^-)}{125\,\text{A}} = 8.65 \times 10^3\,\text{s} \qquad \text{o sea} \qquad 2.4\,\text{h}$$

19.11. Para niquelar una superficie se requiere una corriente de 15.0 A, en un baño de $NiSO_4$. En el cátodo se forman Ni y H_2 a la vez. La eficiencia de la corriente con respecto a la formación de Ni es 60%. *a*) ¿Cuántos gramos de Ni se depositan en el cátodo, por hora? *b*) ¿Qué espesor tiene el niquelado si el cátodo es una lámina metálica cuadrada de 4.0 cm por lado, que se recubre en ambas caras? (La densidad del Ni es 8.9 g/cm^3.) *c*) ¿Qué volumen de H_2 (en condiciones normales) se forma por hora?

www.FreeLibros.com

a) Cantidad total de coulombs usados $= (15.0\,\text{A})(3\,600\,\text{s}) = 5.40 \times 10^4\,\text{C}$

$$n(e^-)\text{ usado} = \frac{5.40 \times 10^4\,\text{C}}{9.65 \times 10^4\,\text{C/mol}\,e^-} = 0.560\,\text{mol}\,e^-$$

$$\text{Cantidad de eq de Ni depositado} = (0.60)(0.560\,\text{mol}\,e^-)(1\,\text{eq Ni/mol}\,e^-) = 0.336\,\text{eq Ni}$$

$$\text{Masa equivalente de Ni} = \frac{1}{2}(\text{masa molar}) = \frac{1}{2}(58.69) = 29.3\,\text{g/eq}$$

$$\text{Masa de Ni depositada} = (0.336\,\text{eq})(29.3\,\text{g/eq}) = 9.8\,\text{g Ni}$$

b) Los cálculos se basan en las determinaciones de área en ambas caras de la lámina metálica y la determinación del volumen total del Ni depositado.

$$\text{Área de las dos caras} = 2[(4.0\,\text{cm})(4.0\,\text{cm})] = 32\,\text{cm}^3$$

$$\text{Volumen de 9.8 g Ni} = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} = \frac{9.8\,\text{g}}{8.9\,\text{g/cm}^3} = 1.10\,\text{cm}^3$$

$$\text{Espesor del Ni} = \frac{\text{volumen}}{\text{área}} = \frac{1.10\,\text{cm}^3}{32\,\text{cm}^2} = 0.034\,\text{cm}$$

c) Esta parte del problema se parece a la de otros que ya se resolvieron. Para variar, se mostrará el uso del faraday, F, una unidad un poco obsoleta, que es un mol de electrones.

$$\text{Cantidad de eq de } H_2 \text{ liberado} = (0.40)(0.560\,\text{F})(1\,\text{eq}\,H_2/\text{F}) = 0.224\,\text{eq}\,H_2$$

$$\text{Volumen de 1 eq}\left(\frac{1}{2}\,\text{mol}\right)\text{ de } H_2 = \frac{1}{2}(22.4\,\text{L}) = 11.2\,\text{L}\,H_2\ \text{(condiciones normales)}$$

$$\text{Volumen de } H_2 \text{ liberado} = (0.224\,\text{eq})(11.2\,\text{L/eq}) = 2.51\,\text{L}\,H_2$$

19.12. ¿Cuántos coulombs deben suministrarse a una cuba para la producción electrolítica de 245 g $NaClO_4$ a partir de $NaClO_3$? Debido a las reacciones secundarias, la eficiencia anódica sólo es el 60% en esta reacción.

Primero es necesario conocer la masa equivalente del $NaClO_4$ para tal reacción. La reacción anódica balanceada es la siguiente:

$$ClO_3^- H_2O \rightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e^-$$

$$\text{Masa equivalente de } NaClO_4 = \frac{\text{masa molar}}{\text{electrones transferidos}} = \frac{122.5}{2} = 61.2\,\text{g}\,NaClO_4$$

$$\text{Equivalentes de } NaClO_4 = \frac{\text{masa molar}}{\text{electrones transferidos}} = \frac{245\,\text{g}}{61.2\,\text{g/eq}} = 4.00\,\text{eq}\,NaClO_4$$

$$n(e^-)\text{ requeridos} = \frac{4.00\,\text{eq}}{0.60\,\text{eq de producto/mol}\,e^-} = 6.7\,\text{mol}\,e^-$$

$$\text{Coulombs requeridos} = (6.7\,\text{mol}\,e^-)(9.6 \times 10^4\,\text{C/mol}\,e^-) = 6.4 \times 10^5\,\text{C}$$

CELDAS VOLTAICAS (GALVÁNICAS) Y PROCESOS EN LOS ELECTRODOS

19.13. ¿Cuál es el potencial estándar de una celda que usa los pares ($Zn^{2+}|Zn$) y ($Ag^+|Ag$)? ¿Qué par es negativo? Escriba la ecuación de la reacción de la celda que se efectúa con estados estándar.

Los potenciales estándar de ($Zn^{2+}|Zn$) y ($Ag^+|Ag$) son: -0.763 V y 0.799 V, de acuerdo con la tabla 19-1. El potencial estándar de la celda es la diferencia entre esos dos números: $0.779\,\text{V} - (-0.763\,\text{V}) = 1.542\,\text{V}$. El potencial de la plata es mayor, lo que significa que el ion plata es el agente oxidante. El par de zinc es el agente reductor y es el electrodo negativo. La ecuación de la celda es:

$$Zn + 2Ag^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2Ag$$

www.FreeLibros.com

19.14. ¿Puede oxidar el Fe^{3+} al Br^- hasta Br_2 en las condiciones con las que se elaboró la tabla 19-1?

De acuerdo con la tabla 19-1, que presenta los valores a 25°C, 1 atm y estados estándar, el par ($Fe^{3+}|Fe^{2+}$) tiene menor potencial estándar de reducción, 0.771 V, que el par ($Br_2|Br^-$), 1.065 V. Por consiguiente, el Fe^{2+} puede reducir al Br_2, pero el Br^- no puede reducir el Fe^{3+}. Eso también significa que el Fe^{3+} no puede oxidar el Br^-.

19.15. ¿Cuál es el potencial estándar de electrodo para el par ($MnO_4^-|MnO_2$) en disolución ácida? ($[H^+] = 1.00$ M)

La semirreacción de reducción para el par es:

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + H_2O$$

Esta reacción se puede escribir como la diferencia de dos semirreacciones, cuyos potenciales de reducción aparecen en la tabla 19-1. Se pueden calcular los valores de nE^o como potenciales estándar de reducción, siempre y cuando uno se invierta para indicar la reacción de oxidación. La inversión de la reacción cambia el signo del potencial.

		n	E^o	nE^o
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	5	1.51 V	7.55
(Reacción inversa, para la oxidación)	$Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$	2	−1.23 V	−2.46 V
Diferencia:	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	3		5.09 V

$$E^o \text{ para la reacción solicitada} = \frac{5.09}{3} = 1.70\text{ V}$$

19.16. Determine las estabilidades de disoluciones acuosas, a 25°C, de los estados intermedios de oxidación sin la formación de complejos de: *a*) talio y *b*) cobre.

a) La cuestión es si el estado intermedio, Tl^+, se descompone espontáneamente a los estados inferior y superior, Tl y Tl^{3+}. Se puede suponer que la reacción es:

$$3Tl^+ \rightarrow 2Tl + Tl^{3+}$$

Esta reacción se podría escribir con el método iónico-electrónico de la siguiente manera:

		E^o (red) del par (tabla 19-1)	
	$2 \times (TL^+ + e^- \rightarrow TL)$	−0.336 V	(*1*)
(Inversa)	$TL^+ \rightarrow TL^{3+} + 2e^-$	−1.25 V	(*2*)

En (*1*), el par ($Tl^+|Tl$) funciona como el agente oxidante; en (*2*), el par ($Tl^{3+}|Tl^+$) funciona como el agente reductor. La reacción se efectuaría en concentraciones estándar si E^o para el par reductor fuera menor que E^o para el par oxidante. Como el potencial de reducción de 1.25 V es mayor que −0.336 V, la reacción no puede efectuarse tal como está escrita. La conclusión, ahora, es que el Tl^+ no se descompone espontáneamente a Tl y Tl^{3+}. En realidad, la reacción inversa es espontánea: $2Tl + Tl^{3+} \rightarrow 3Tl^+$.

b) Al igual que en *a*) se puede suponer que la reacción siguiente incorpora ambas posibilidades:

$$2Cu^+ \rightarrow Cu + Cu^{2+}$$

Las reacciones iónicas-electrónicas parciales son:

	E^o (red) del par (tabla 19-1)
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.520 V
$Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e^-$	0.160 V (*calculado*)

El proceso podría efectuarse si E^o para el supuesto par reductor ($Cu^{2+}|Cu^+$) fuera menor que E^o para el par oxidante, ($Cu^+|Cu$). Si se aplica el método del problema 19.15 resulta 0.16 V, menor que 0.52 V. Por consiguiente, Cu^+ es inestable en disolución. Los compuestos de Cu^+ sólo pueden existir como sustancias extremadamente insolubles o como complejos estables tales que sólo pueda existir una concentración muy pequeña de Cu^+ libre en disolución.

www.FreeLibros.com

19.17. *a*) ¿Cuál es el potencial de la celda que contiene los pares ($Zn^{2+}|Zn$) y ($Cu^{2+}|Cu$), si las concentraciones de Zn^{2+} y Cu^{2+} son 0.1 M y 10^{-9} M, respectivamente, a 25°C? *b*) ¿Cuál es el valor de ΔG para la reducción de 1 mol de Cu^{2+} por Zn a las concentraciones iónicas indicadas, y cuál es el valor de ΔG° para la reacción, ambas a 25°C?

a) La reacción de la celda es $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$, con un valor de $n = 2$.

$$E = E^\circ - \frac{0.0592 \log Q}{n}$$

E°, el potencial estándar de celda, es igual a la diferencia entre los potenciales estándar de electrodo:

$$0.34 - (-0.76) = 1.10\,\text{V}$$

Q, la función de la concentración, no contiene términos para metales sólidos, porque los metales se encuentran en sus estados estándar.

$$E = 1.10 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{[Zn^{2+}]}{[Cu^{2+}]} = 1.10 - 0.0296\log\frac{10^{-1}}{10^{-9}}$$
$$E = 1.10 - (0.0296)(8) = 0.86\,\text{V}$$

b) De acuerdo con la ecuación (*19-3*),

$$\Delta G = -n\mathsf{F}E = -(2\,\text{mol}\,e^-)(9.65 \times 10^4\,\text{C/mol}\,e^-)(0.86\,\text{V}) = -166 \times 10^3\,\text{C}\cdot\text{V} = -166\,\text{kJ}$$
$$\Delta G^\circ = -n\mathsf{F}E = -(2 \times 9.65 \times 10^4 \times 1.10)\,\text{J} = -212\,\text{kJ}$$

19.18. ¿Cuánto disminuye el poder oxidante del par ($MnO_4^-\ |Mn^{2+}$) si la concentración de H^+ disminuye de 1 M a 10^{-4} M a 25°C?

La reacción de semicelda para esta reducción es:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

con un valor de $n = 5$, porque el Mn pasa de Mn^{7+} en el MnO_4^-, a Mn^{2+}. Se supone que sólo la concentración de H^+ es distinta de 1 mol/L.

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n}\log Q$$

Entonces,
$$E - E^\circ = -\frac{0.0592}{5}\log\frac{[Mn^+]}{[MnO_4^-][H^+]^8} = -0.0118\log\frac{1}{(1)(10^{-4})^8}$$
$$E - E^\circ = -(0.0118)(32) = -0.38\,\text{V}$$

El par ha bajado 0.38 V en la tabla, respecto a su valor estándar. Es un lugar de menos poder oxidante.

19.19. En la electrólisis continua de cada una de las disoluciones siguientes, a pH 7.0 y 25°C, indique cuál es el producto principal en cada electrodo si no hay efectos de polarización (irreversible) de electrodo: *a*) $NiSO_4$ 1 M con electrodos de paladio; *b*) $NiBr_2$ 1 M con electrodos inertes; *c*) Na_2SO_4 1 M con electrodos de Cu.

a) *Reacción en el cátodo.* Se considerará que los dos procesos de reducción siguientes son posibles:

	E°
(*1*) $Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	−0.25 V
(*2*) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.00 V

De acuerdo con la regla de que el proceso más probable en el cátodo es el que tiene el máximo valor algebraico del potencial de electrodo, el par del hidrógeno se favorece como celda estándar. Sin embargo, tomando en cuenta el efecto del pH

www.FreeLibros.com

= 7.0 regulado, E para la reacción (*2*) disminuye a −0.41 V, como se calculó en el ejemplo 2. La reducción del níquel es el proceso favorecido a este pH.

Reacción en el ánodo. Se consideran tres procesos posibles de oxidación, los inversos de las siguientes semirreacciones de reducción.

		E^o
(*3*) $O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.23 V
(*4*) $Pd^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Pd$	0.915 V
(*5*) $S_2O_8^{2-} + 2e^-$	$\rightarrow 2SO_4^{2-}$	1.96 V

Los potenciales estándar tienen valores razonables como para considerarlos con las ecuaciones (*4*) y (*5*). Aunque las concentraciones iniciales de Pd^{2+} y $S_2O_8^{2-}$ son cero, aumentarían en una electrólisis prolongada, si esas especies fueran los productos principales. Sin embargo, en el caso de la ecuación (*3*), la regulación del pH de la disolución evita la acumulación de $[H^+]$, y sería más adecuado tomar el valor de E calculado en el ejemplo 2 para pH = 7.0, que es 0.82 V. Es aparente que de las tres, la ecuación (*3*) tiene el menor valor de E y la inversa de la (*3*) sucedería con más facilidad entre las reacciones anódicas posibles.

En conclusión, los procesos de electrodo que se esperan son:

Ánodo:	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$
Cátodo:	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$
Total:	$2H_2O + 2Ni^{2+} \rightarrow O_2 + 4H^+ + 2Ni$

b) *Reacción en el cátodo*. Como en *a*), se efectuaría la reducción del Ni.

Reacción en el ánodo. La expresión "electrodo inerte" se usa con frecuencia para indicar que no se toma en cuenta la reacción en el electrodo mismo. Eso se puede deber al valor grande de su potencial de electrodo, o porque hay efectos de polarización relacionados con la preparación de la superficie del electrodo. Las restantes reacciones anódicas posibles son las inversas de las siguientes:

		E^o
(*6*) $Br_2 + 2e^-$	$\rightarrow 2Br^-$	1.065 V
(*3*) $O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$\rightarrow 2H_2O$	1.23 V

Cuando se calcula el valor de E para la ecuación (*3*), de 0.82 V para pH = 7.0, como en *a*), la formación de oxígeno tiene prioridad.

c) *Reacción en el cátodo.* El nuevo par a considerar es el par del sodio, que es:

		E^o
(*7*) $Na^+ + e^-$	$\rightarrow Na$	−2.71 V

Este valor de E es algebraicamente mucho menor que el de la ecuación (*2*), de formación de H_2 a pH = 7.0, que es −0.41 V. Por consiguiente, en el cátodo habrá formación de hidrógeno.

Reacción en el ánodo. Además de (*3*) y (*5*) debe tomarse en cuenta la reacción del ánodo de Cu, cuya inversa es:

		E^o
(*8*) $Cu^{2+} + 2e^-$	$\rightarrow Cu$	0.34 V

El proceso (*8*) tiene el mínimo valor de E, y el paso de Cu a la disolución, la inversa de (*8*), tendría la prioridad sobre la formación de oxígeno.

En este ejemplo, la disolución de sulfato de sodio no intervino para nada en la reacción, aunque sirvió como conductor eléctrico. Al final, a medida que el Cu^{2+} se acumule y el cobre migre hacia el cátodo, la reacción (*8*) sustituirá a la reacción (*2*) como reacción catódica.

19.20. Sabiendo que para el AgCl $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$, calcule E para un electrodo de plata-cloruro de plata sumergido en KCl 1 M a 25°C.

www.FreeLibros.com

El proceso de electrodo es un caso especial del par ($Ag^+|Ag$), excepto que la plata con el estado de oxidación +1 se deposita como AgCl sólido en el electrodo mismo. Sin embargo, hasta el AgCl sólido tiene algo de Ag^+ en equilibrio consigo mismo en la solución. Esta $[Ag^+]$ se puede calcular con la ecuación de K_{ps} como sigue:

$$[Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1} = 1.8 \times 10^{-10}$$

Este valor de $[Ag^+]$ se puede sustituir en la ecuación de Nernst para la semirreacción ($Ag^+|Ag$).

$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \qquad E^o = 0.799\,V$$

$$E = E^o - \frac{0.0592}{n}\log Q = -\frac{0.0592}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]}$$

$$E = 0.779 - 0.0592\log\frac{1}{1.8 \times 10^{-10}} = 0.799 - 0.577 = 0.222\,V$$

19.21. De acuerdo con los datos de la tabla 19-1 calcule la constante de estabilidad total K_s, del $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ a 25°C.

Hay dos reacciones en la tabla para los pares que relacionan los estados 0 y +1 de la plata:

		E^o
(*1*) $Ag^+ + e^-$	$\rightarrow Ag$	0.799 V
(*2*) $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + e^-$	$\rightarrow Ag + 2S_2O_3^{2-}$	0.915 V

El proceso (*1*) se refiere al par en el que Ag^+ está en concentraciones estándar; la concentración de Ag^+ a la que se refiere E^o es el valor que satisface el equilibrio del ion complejo cuando las otras especies se encuentran en concentraciones estándar. La reacción de formación de este complejo es:

$$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$$

$$K_s = \frac{\{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}\}}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]^2} \qquad \text{entonces} \qquad [Ag^+] = \frac{\{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}\}}{K_s[S_2O_3^{2-}]^2} = \frac{1}{K_s}$$

En otras palabras, las condiciones estándar para el par (*2*) pueden concebirse como una condición no estándar, $[Ag^+] = 1/K_s$, para el par (*1*). La ecuación de Nernst para (*1*) indica que:

$$E = E^o - \frac{0.0592}{1}\log\frac{1}{[Ag^+]} \qquad \text{es decir} \qquad 0.017 = 0.799 - 0.0592\log K_s$$

de donde

$$\log K_s = \frac{0.799 - 0.017}{0.0592} = 13.21 \qquad \text{la solución es} \qquad K_s = 1.6 \times 10^{13}$$

19.22. *a*) A concentraciones iguales de Fe^{2+} y Fe^{3+}, ¿cuál debe ser $[Ag^+]$ para que el voltaje de la celda galvánica formada por los electrodos ($Ag^+|Ag$) y ($Fe^{3+}|Fe^{2+}$) sea igual a cero? *b*) Determine la constante de equilibrio, a 25°C, para la reacción en condiciones estándar. Para esta celda, la reacción es:

$$Fe^{2+} + Ag^+ Fe^{3+} + Ag$$

a) Para la reacción, tal como está escrita,

$$E^o = E^o(Ag^+|Ag) - E^o(Fe^{3+}|Fe^{2+}) = 0.799 - 0.771 = 0.028\,V$$

Entonces, de la ecuación de Nernst (sólo interviene $1e^-$),

$$E = E^o - \frac{0.0592}{1}\log\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ag^+]}$$

$$0 = 0.028 - 0.0592\log\frac{1}{[Ag^+]} = 0.028 + 0.0592\log[Ag^+]$$

$$\log[Ag^+] = -\frac{0.028}{0.0592} = -0.47$$

Al obtener el antilogaritmo de ambos lados de la ecuación se ve que $[Ag^+]$ sería 0.34 M.

www.FreeLibros.com

b) Para calcular la constante de equilibrio se debe combinar la relación entre K y ΔG^{o}, ecuación (*16-8*), con la relación entre ΔG^{o} y E^{o}, obtenida con la ecuación (*19-3*), $\Delta G^{o} = -n\mathsf{F}E^{o}$.

$$\log K = -\frac{\Delta G^{o}}{2.303RT} = \frac{n\mathsf{F}E^{o}}{2.303RT} = \frac{nE^{o}}{0.0592}$$

Observe que aquí se presenta la misma combinación de constantes (valor 0.0592 a 25°C) que en la ecuación de Nernst.

$$\log K = \frac{0.028}{0.0592} = 0.47 \qquad \text{por lo que} \qquad K = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}][Ag^{+}]} = 3.0$$

La parte *a*) anterior se pudo haber resuelto en forma alternativa utilizando la constante de equilibrio, tomando en cuenta que $[Fe^{2+}] = [Fe^{3+}]$ y despejando $[Ag^{+}]$:

$$[Ag^{+}] = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}] \times 3.0} = \frac{1}{3.0} = 0.33$$

Los dos métodos deben ser equivalentes, porque el voltaje de una celda galvánica se vuelve cero cuando los dos pares se hallan en equilibrio entre sí.

19.23. Se adicionó un exceso de mercurio líquido a una disolución de Fe^{3+} 1.00×10^{-3} M acidulada. Se encontró que sólo el 5.4% del hierro permanecía como Fe^{3+} en el equilibrio, a 25°C. Calcule E^{o} de $(Hg_2^{2+}|Hg)$ suponiendo que

$$2Hg + 2Fe^{3+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2Fe^{2+}$$

El primer paso consiste en calcular la constante de equilibrio para la reacción. En el equilibrio,

$$[Fe^{3+}] = (0.054)(1 \times 10^{-3}) = 5.4 \times 10^{-5}$$
$$[Fe^{2+}] = (1 - 0.054)(1 \times 10^{-3}) = 9.46 \times 10^{-4}$$
$$[Hg_2^{2+}] = \frac{1}{2}[Fe^{2+}] = 4.73 \times 10^{-4}$$

El mercurio líquido está en exceso y en su estado estándar (ya está incluido en la ecuación de K).

$$K = \frac{[Hg_2^{2+}][Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} = \frac{(4.73 \times 10^{-4})(9.46 \times 10^{-4})^2}{(5.4 \times 10^{-5})^2} = 0.145$$

El potencial estándar de la celda se podrá calcular con la ecuación que se encontró en el problema 19.22*b*).

$$E^{o} = \frac{0.0592}{n}\log K = \frac{(0.0592)(-0.839)}{2} = -0.025\,V$$

Para la reacción, tal como está escrita,

$$E^{o} = E^{o}(Fe^{3+}|Fe^{2+}) - E^{o}(Hg_2^{2+}|Hg)$$

o bien $$E^{o} = E^{o}(Hg_2^{2+}|Hg) = E^{o}(Fe^{3+}|Fe^{2+}) - E^{o} = 0.771 - (-0.025) = 0.796\,V$$

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

UNIDADES ELÉCTRICAS

19.24. ¿Cuántos coulombs por hora pasan por una cuba de galvanoplastia con una corriente de 5 A?

Resp. 1.8×10^{4} C/h

www.FreeLibros.com

19.25. Calcule el costo de operación de un motor eléctrico que emplea 15 A a 110 V, durante 8 horas. La electricidad cuesta \$0.05 por kilowatt-hora.

Resp. \$0.66

19.26. Un tanque que contiene 0.2 m^3 de agua se utiliza como baño de temperatura constante. ¿Cuánto tiempo se requiere para calentar el baño de 20°C a 25°C con un calentador de inmersión de 250 W? Suponga que no hay pérdida de calor.

Resp. 4.6 h

19.27. Se midió el calor específico de un líquido colocando 100 g del mismo en un calorímetro. El líquido se calentó con una bobina de inmersión eléctrica. Ya se había determinado que la capacidad calorífica del calorímetro y la bobina era 31.4 J/K. Con la muestra de 100 g en su lugar, se pasó una corriente de 0.500 A por la bobina durante 3 min. El voltaje entre las terminales de la bobina se midió y resultó en 1.50 V. La temperatura de la muestra aumentó 0.800°C. Calcule el calor específico del líquido.

Resp. 1.37 kJ/kg · K

19.28. Se determinó el calor de disolución de NH_4NO_3 en agua, midiendo la cantidad de trabajo eléctrico necesario para compensar el enfriamiento que habría al disolverse la sal. Después de agregar NH_4NO_3 al agua, se hizo pasar una corriente por una resistencia hasta que la temperatura de la disolución llegó al valor que tenía antes de adicionar la sal. En un experimento se agregaron 4.4 g de NH_4NO_3 a 200 g de H_2O. Se hizo pasar una corriente de 0.75 A por la resistencia y el voltaje fue 6.0 V. La corriente se aplicó durante 5.2 minutos. Calcule ΔH para la disolución de 1 mol de NH_4NO_3 en agua suficiente para llegar a la misma concentración que la obtenida en el experimento anterior.

Resp. 25.5 kJ

LEYES DE FARADAY DE LA ELECTRÓLISIS

Nota: A menos que se indique otra cosa, la eficiencia de todos los electrodos será de 100%.

19.29. ¿Qué corriente se necesita para que pase 1 mol de electrones por hora en una cuba de galvanoplastia? ¿Cuántos gramos de aluminio se liberarán con 1 mol de electrones? ¿Cuántos moles de Cd/mol de e^-?

Resp. 26.8 A; 8.99 g de Al; 56.2 g de Cd

19.30. ¿Qué masa de aluminio se deposita con 40 A en 30 minutos?

Resp. 6.7 g de Al

19.31. ¿Cuántos amperes se requieren para depositar 5.00 g de Au/h de una disolución de una sal de Au^{3+}?

Resp. 2.04 A

19.32. ¿Cuántas horas se necesitarán para producir 100 lb de cloro electrolítico en una celda con NaCl por la que pasan 1 000 A? La eficiencia anódica para la semirreacción de cloro es 85%.

Resp. 40.4 h

19.33. Cierta cantidad de electricidad pasa por dos celdas electrolíticas separadas; una contiene una disolución de $AgNO_3$ y la otra una disolución de $SnCl_2$. Si se depositan 2.00 g de Ag en una celda, ¿cuántos gramos de Sn se depositan en la otra?

Resp. 1.10 g de Sn

19.34. Una celda electrolítica contiene una disolución de $CuSO_4$ y un ánodo de cobre impuro. ¿Cuántos kilogramos de cobre se refinarán (depositándose en el cátodo) con 150 A durante 12.0 h? El cobre depositado en el cátodo proviene de la disolución; sin embargo, ese cobre depositado se reemplaza con cobre del ánodo. Es una técnica para separar (refinar) cobre de sus impurezas en el ánodo.

Resp. 2.13 kg de Cu

19.35. Una celda de combustible, diseñada para una nave espacial, se basa en la reacción total siguiente:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

www.FreeLibros.com

La celda produce una corriente constante de 10.0 A y se alimenta con H_2 gaseoso de un tanque de 3.5 pies^3 a 2 000 psi y 31°C. ¿Cuánto tiempo funcionará la celda? (psi = lb/pulg^2, del problema 1.9)

Resp. 1.04×10^7 segundos (121 días)

19.36. Se puede preparar peróxido de hidrógeno, H_2O_2, con las reacciones sucesivas siguientes:

$$2NH_4HSO_4 \rightarrow H_2 + (NH_4)_2S_2O_8$$
$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2H_2O \rightarrow 2NH_4HSO_4 + H_2O_2$$

La primera reacción es electrolítica; la segunda implica una destilación por arrastre con vapor de agua. ¿Qué corriente habría que usar en la primera reacción para producir el $(NH_4)_2S_2O_8$ necesario para obtener 100 g de H_2O_2 pura con la segunda reacción? Suponga que la eficiencia anódica de la corriente es 50%.

Resp. 315 A

19.37. Un acumulador de plomo-ácido, como los de los automóviles, utiliza la siguiente reacción en el ánodo:

$$Pb(s) + HSO_4^-(ac) \rightarrow PbSO_4(s) + H^+(ac) + 2e^-$$

Suponga que es un acumulador de 75 amperes-hora, lo que quiere decir que el acumulador suministrará 1 amp durante 75 horas, o 75 amp durante una hora. ¿Qué masa de plomo se consumiría durante una descarga completa del acumulador?

Resp. 290 g de Pb

19.38. La reacción para este problema es la del ánodo y el cátodo sumadas. Suponga que se trata todavía del acumulador de 75 amperes-hora. ¿Qué masa de plomo y de óxido de plomo(IV) se debe emplear para construir el acumulador?

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H^+(ac) + 2HSO_4^-(ac) \rightarrow 2PbSO_2(s) + 2H_2O(l)$$

Resp. 290 g de Pb y 335 g de PbO_2

19.39. Una medida importante de la eficiencia de una batería es su *densidad energética*, la cantidad de energía liberada dividida entre la masa de los reactivos consumidos. Para comparar, calcule la densidad energética de: *a*) la batería de plomo de 2.00 V (aproximadamente) que se descarga con la siguiente reacción:

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

y *b*) calcule la densidad energética de una batería de NiCad con 1.30 V (aproximadamente), que se descarga según:

$$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$$

Observe que en estos cálculos no se toman en cuenta factores prácticos como el costo de las sustancias necesarias, la fracción de los reactivos que no se utiliza, ni materiales estructurales que no reaccionan. Éstos y otros costos se suman al costo de las baterías.

Resp. *a*) 601 kJ/kg; *b*) 756 kJ/kg

19.40. Los técnicos interesados en desarrollar baterías de bajo peso han recurrido a los elementos del grupo IA, Li y Na, ya que ambos, además de su baja masa equivalente, tienen un potencial de reducción muy negativo. (Como los electrólitos no son acuosos, los voltajes de las baterías no se pueden calcular con exactitud usando tabulaciones como las de la tabla 19-1. Los voltajes que se indican a continuación son estimaciones redondeadas.) Calcule las densidades energéticas de: *a*) la batería de litio-sulfuro de titanio(IV), de 3.00 V aproximadamente, y *b*) la batería de sodio-azufre, de aproximadamente 2.60 V. Las reacciones de descarga son:

$$a)\ Li + TiS_2 \rightarrow (Li^+)(TiS_2^-) \qquad b)\ 2Na + S_2 \rightarrow (Na^+)_2(S_2^{2-})$$

Resp. *a*) 2.43×10^3 kJ/kg; *b*) 4.56×10^3 kJ/kg

www.FreeLibros.com

19.41. Indique cuál es el producto principal en cada electrodo, en la electrólisis continua, a 25°C, de cada uno de los sistemas siguientes: *a*) $Fe_2(SO_4)_3$ 1 M con electrodos inertes en H_2SO_4 0.10 M; *b*) LiCl 1 M con electrodos de plata; *c*) $FeSO_4$ 1 M con electrodos inertes, a pH = 7.0, y *d*) NaF fundido con electrodos inertes.

Resp. *a*) Fe^{2+} y O_2; *b*) H_2 y AgCl; *c*) H_2 y Fe^{3+}; *d*) Na y F_2

19.42. Una celda voltaica funcionó en condiciones reversibles casi ideales, con una corriente de 10^{-16} A. *a*) Con esta corriente, ¿cuánto tardaría en liberar 1 mol de e^-? *b*) ¿Cuántos electrones liberará la celda a un circuito de medición por pulsos, en 10 ms?

Resp. *a*) 3×10^{13} años; *b*) $6e^-$

19.43. Se puede determinar la cantidad de antimonio en una disolución pasándolo al estado de oxidación +3 y titulando con disolución valorada de yodo en disolución de bicarbonato:

$$H_2SbO_3^- + 3HCO_3^- + I \rightarrow HSbO_4^{2-} + 2I^- + CO_2 + 2H_2O$$

En una variante de este método, de utilidad particular al manejar muestras muy pequeñas, se agrega un exceso de ion yoduro a la disolución y el yodo necesario se genera por electrólisis:

$$2I \rightarrow I_2 + 1e^-$$

Calcule la masa de antimonio en una disolución que necesitó una corriente constante de 23.2 miliamperes durante 182 s para llegar al punto final en la titulación "coulombimétrica" anterior.

Resp. 2.66 mg de Sb

CELDAS VOLTAICAS (GALVÁNICAS) Y OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Todos los problemas son a 25°C.

19.44. *a*) ¿Cuál es el potencial estándar de una celda formada por los pares ($Cd^{2+}|Cd$) y ($Cu^{2+}|Cu$)? *b*) ¿Qué par es más positivo?

Resp. *a*) 0.74 V; *b*) ($Cu^{2+}|Cu$)

19.45. ¿Cuál es el potencial estándar de una celda formada por los pares ($Sn^{2+}|Sn$) y ($Br_2|Br^-$)?

Resp. 1.20 V

19.46. ¿Por qué las sales de Co^{3+} son inestables en agua?

Resp. El Co^{3+} puede oxidar el H_2O y los productos principales son Co^{2+} y O_2

19.47. Si se mezclan H_2O_2 con Fe^{2+}, ¿cuál reacción es más probable: la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} o la reducción de Fe^{2+} a Fe? Al contestar, escriba la reacción para cada posibilidad y calcule el potencial estándar de la celda electroquímica equivalente.

Resp. Más probable: $H_2O_2 + 2H^+ + 2\,Fe^{2+} \rightarrow 2H_2O + 2Fe^{3+}$; $E^o = 0.99$ V

Menos probable: $H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe + O_2 + 2H^+$. La reacción inversa sucede a un potencial estándar de 1.14 V

19.48. ¿Qué sustancia se puede usar para oxidar fluoruros a flúor?

Resp. Los fluoruros se pueden oxidar durante la electrólisis, pero no químicamente con alguna de las sustancias que aparecen en la tabla 19-1.

19.49. ¿Son estables las disoluciones de Fe^{2+} en aire? ¿Por qué se pueden conservar esas disoluciones con la presencia de clavos de hierro?

Resp. No son estables porque el O_2 oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+}, pero los clavos de Fe reducen el Fe^{3+} a Fe^{2+}

19.50. ¿Cuál es el potencial estándar del electrodo ($Tl^{3+}|Tl$)?

Resp. 0.72 V

19.51. ¿Cuáles de los estados de oxidación intermedios siguientes son estables con respecto a las reacciones de oxidación posibles de los elementos en medios sin oxígeno y sin formación de complejos: germanio(II), estaño(II)?

Resp. estaño(II)

www.FreeLibros.com

19.52. ¿Se comportaría el H_2O_2 como oxidante o como reductor con respecto a los pares siguientes, en concentraciones estándar? *a*) $(I_2|I^-)$; *b*) $(S_2O_8^{2-}|SO_4^{2-})$; *c*) $(Fe^{3+}|Fe^{2+})$

Resp. *a*) oxidante; *b*) reductor; *c*) ambos; de hecho, concentraciones muy pequeñas de sales de hierro en los estados de oxidación +2 o +3 catalizan la autooxidación-reducción del H_2O_2.

19.53. ¿Cuál es el potencial de una celda que contiene dos electrodos de hidrógeno: el negativo en contacto con H^+ 10^{-8} M y el positivo en contacto con H^+ 0.025 M?

Resp. 0.379 V

19.54. La celda en el problema anterior es, en cierto sentido, un medidor de pH. Suponga que una semicelda contuviera H^+ 1.00 M, el estado estándar. Describa la relación (a 25°C) entre el pH de la otra semicelda y el voltaje observado (conectando la terminal positiva del medidor con la semicelda estándar).

Resp. V = 0.0592 unidades de pH

19.55. Un voltímetro puede sustituir al indicador tradicional en las titulaciones, haciendo que el recipiente de titulación sea una semicelda (con un electrodo adecuado) y conectándola con una semicelda de referencia por medio de un puente salino. Para seguir la titulación del problema 18.57 se inserta un electrodo de plata/cloruro de plata en la disolución de halogenuro, y la semicelda de referencia es un electrodo de plata/cloruro de plata sumergido en KCl 1.00 M. El electrodo de referencia se conecta con la terminal positiva del voltímetro. Calcule el voltaje en cada uno de los cinco puntos de la titulación indicada en el problema 18.56.

Resp. *a*) 0.179 V; *b*) −0.101 V; *c*) −0.195 V; *d*) −0.288 V; *e*) −0.399 V

19.56. La combustión del metanol podría ser la base de una celda de combustible adecuada. La reacción en el ánodo es:

$$CH_3OH(l) + 6OH^- \rightarrow CO_2(g) + 5H_2O(l) + 6e^-$$

La reacción en el cátodo es igual que en una buena celda de combustible hidrógeno-oxígeno:

$$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$

Calcule el voltaje de esta celda de combustible (para los estados estándar). (*Sugerencia:* Use los datos de la tabla 16-1.)

Resp. $E^o = 1.213$ V

19.57. *a*) Calcule el potencial del par $(Ag^+|Ag)$ con respecto al par $(Cu^{2+}|Cu)$ si las concentraciones de Ag^+ y Cu^{2+} son 4.2×10^{-6} y 3.2×10^{-3} M, respectivamente. *b*) ¿Cuál es el valor de ΔG para la reducción de 1 mol de Cu^{2+} por Ag a la concentración iónica indicada?

Resp. *a*) 0.23 V; *b*) −44 kJ

19.58. El cobre puede reducir los iones zinc si los iones cobre que se producen pueden mantenerse a una concentración suficientemente baja por la formación de una sal insoluble. ¿Cuál es la concentración máxima de Cu^{2+} en disolución para que se efectúe esa reacción (suponga Zn^{2+} 1 M)?

Resp. Cu^{2+} 7×10^{-38} M

19.59. Calcule la constante de equilibrio para la reacción siguiente, a 298 K:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + [Co(dip)_3]^{3+} \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-} + [Co(dip)_3]^{2+}$$

Resp. 0.5

19.60. Cuando una barra de plomo metálico se agregó a una disolución de $[Co(en)_3]^{3+}$ 0.0100 M, se encontró que el 68% del complejo de cobalto se redujo a $[Co(en)_3]^{2+}$ debido al plomo. Calcule el valor de K a 298 K para:

$$Pb + 2[Co(en)_3]^{3+} \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2[Co(en)_3]^{2+}$$

Resp. 0.0154

19.61. Se preparó un par $(Tl^+|Tl)$ saturando KBr 0.1 M con TlBr y dejando que el Tl^+ del bromuro, relativamente insoluble, llegara al equilibrio. Se observó que este par tiene un potencial de −0.443 V con respecto a un par de $(Pb^{2+}|Pb)$ en el que el Pb^{2+} era 0.1 molar. ¿Cuál es el producto de solubilidad del TlBr?

Resp. 3.7×10^{-6}

www.FreeLibros.com

19.62. Para la disociación completa de $[Ag(NH_3)_2]^+$ en Ag^+ y NH_3, $K_d = 6.0 \times 10^{-8}$. Calcule E^o para la siguiente semirreacción (consulte la tabla 19-1):

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + e^- \rightarrow Ag + 2NH_3$$

Resp. 0.372 V

19.63. Calcule el valor de K_d para la formación de $[PdI_4]^{2-}$ a partir de Pd^{2+} e I^-.

Resp. 1×10^{25}

19.64. En unas tablas de referencia se encuentra lo siguiente:

$$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^- \qquad E^o = 0.88\,V$$

Combine esta información con los datos adecuados de la tabla 19-1 para calcular K_1, para la disociación ácida del H_2O_2.

Resp. 1×10^{-12}

www.FreeLibros.com

VELOCIDAD DE LAS REACCIONES

20

¿Se ha percatado de que durante el estudio del equilibrio químico, de la dirección de una reacción, de su espontaneidad y otros temas, no se hace mención de qué tan rápido procede una reacción? El capítulo sobre termodinámica no menciona la rapidez con que acontece una reacción. De hecho, muchos textos específicamente declaran que la *rapidez* de la reacción no tiene nada que ver con consideraciones termodinámicas. A la rama de la química que trata sobre la velocidad de las reacciones se le denomina *cinética química.* Este capítulo tiene dos objetivos principales. El primero es aportar un enfoque sistemático para manejar la información relacionada con la dependencia de la velocidad de las reacciones con variables controlables. El segundo objetivo es mostrar la relación entre la velocidad de las reacciones y los mecanismos moleculares de la misma.

CONSTANTES DE VELOCIDAD Y ORDEN DE LAS REACCIONES

Reacciones homogéneas son aquellas que ocurren en una sola fase (un solo estado físico), especialmente en fase líquida o gaseosa. *Reacciones heterogéneas* son aquellas que tienen lugar, al menos parcialmente, en la interfase entre dos fases, tales como sólido y líquido o líquido y gas, etc. El análisis y los problemas de este capítulo se referirán a reacciones homogéneas, a menos que se indique otra cosa. Observe que el término *velocidad* implica que hay involucrado un tiempo que normalmente se expresa en segundos (s), minutos (m) u horas (h).

De acuerdo con la *ley de acción de masas*, la rapidez de una reacción química a temperatura constante (avance cuantitativo de la reacción por unidad de tiempo) depende únicamente de las concentraciones de las sustancias que influyen sobre esta velocidad. Éstas suelen ser uno o más de los reactivos, pero en ocasiones puede ser uno de los productos. Otro factor que influye sobre la velocidad de reacción puede ser un catalizador que no aparece en el balance general de la ecuación química.

Con frecuencia, la dependencia entre la velocidad de reacción y las concentraciones puede expresarse como una proporcionalidad directa en la que las concentraciones pueden aparecer a la potencia cero, uno o dos. La potencia a la cual la concentración de una sustancia aparece en la ecuación de velocidad es lo que se denomina *orden de reacción* con respecto a esa sustancia. La tabla 20-1 muestra ejemplos de expresiones de velocidad.

El orden de reacción no es el resultado de la naturaleza de la ecuación química; depende de la información obtenida a nivel experimental. Esta información se usa para determinar una ecuación matemática que se ajuste a los datos, a la cual se le da el nombre de *ecuación de la velocidad.* El *orden total* de una reacción es la suma de los órdenes con respecto a las diversas sustancias participantes (la suma de sus exponentes). Por otro lado, el orden de reacción se indica con respecto a una sustancia determinada (vea las definiciones anteriores).

El factor de proporcionalidad k, llamado *constante de velocidad* o *velocidad específica*, es constante a temperatura fija. Esta constante de velocidad varía con la temperatura y tiene dimensiones; se deben indicar sus unidades cuando se tabulan valores de k. La velocidad misma se define como el cambio de concentración de un reactivo o producto por unidad de tiempo. Si A es un reactivo y C un producto, la velocidad puede expresarse en la siguiente forma:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t} \qquad \text{o bien} \qquad \text{Velocidad} = \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t}$$

www.FreeLibros.com

Tabla 20-1

Ejemplo	Velocidad*	Orden	Orden Total
(*1*)	$k_1[A]$	Primer orden respecto a A	1
(*2*)	$k_2[A][B]$	Primer orden respecto a A y primer orden respecto a B	2
(*3*)	$k_3[A]^2$	Segundo orden respecto a A	2
(*4*)	$k_4[A]^2[B]$	Segundo orden respecto a A y primer orden respecto a B	3
(*5*)	k_5	Orden cero	0

*Tal como se usó en los capítulos previos, los corchetes, como [X], indican la molaridad o concentración molar (mol/L).

donde $\Delta[X]$ es el *cambio* en la concentración de X (en matemáticas, Δ por lo regular significa cambio), y Δt es el intervalo de tiempo en el que acontece este cambio (o el observado experimentalmente). Si la velocidad cambia con rapidez, Δt será pequeño. La ley de acción de masas se aplica sólo a valores muy pequeños de Δt, en cuyo caso la notación es la utilizada en cálculo:

$$-\frac{d[A]}{dt} \qquad \text{o bien} \qquad \frac{d[C]}{dt}$$

Esta notación, entonces, sustituye la forma de la expresión de velocidad mostrada anteriormente. El signo menos significa disminución de la concentración de un reactivo durante la reacción y un signo más un incremento de la concentración de un producto, de modo que la velocidad sea siempre una cantidad positiva.

EJEMPLO 1 Para algunas reacciones no hay dudas en cuanto a la definición de la velocidad. Por ejemplo, en la reacción

$$CH_3OH + HCOOH \rightarrow HCOOCH_3 + H_2O$$

la velocidad se puede expresar como sigue:

$$-\frac{\Delta[CH_3OH]}{\Delta t} \qquad \text{o} \qquad -\frac{\Delta[HCOOH]}{\Delta t} \qquad \text{o} \qquad \frac{\Delta[HCOOCH_3]}{\Delta t}$$

puesto que estas tres relaciones son iguales cuando las concentraciones se expresan en molaridad y no hay reacciones compitiendo o reacciones laterales presentes. En la siguiente reacción, sin embargo,

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

los coeficientes para las diversas sustancias no son los mismos. La concentración de H_2 disminuye tres veces más rápido que la de N_2, y el NH_3 se va formando dos veces más rápido de como se va consumiendo el N_2. Cualquiera de las tres relaciones mostradas a continuación se podría utilizar para especificar la velocidad, pero se debe indicar la opción, dado que el valor numérico de k depende de esta elección. Se observa que el orden no depende de la elección que se haga, sino solamente de la magnitud de k.

$$-\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} \qquad -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} \qquad \frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t}$$

Reacciones de primer orden

En el caso particular de una reacción de primer orden, en la que la velocidad es proporcional a la concentración del reactivo [A], como se muestra en la tabla 20-1(*1*) con el cálculo integral se llega a:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \tag{20-1}$$

www.FreeLibros.com

El símbolo "*e*" se refiere al número base de los logaritmos naturales o neperianos, su valor es 2.71828. $[A]_0$ es la concentración de [A] al inicio del experimento (concentración inicial cuando $t = 0$). La forma logarítmica (base 10) puede deducirse de la anterior.

$$2.303 \log \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \qquad (20\text{-}2)$$

El tiempo requerido para que la reacción de primer orden llegue al 50% de su terminación, $t_{1/2}$, se define por la ecuación (*20-2*) como sigue:

$$t_{1/2} = -\frac{2.303 \log \frac{1}{2}}{k} = \frac{0.693}{k} \qquad (20\text{-}3)$$

La *vida media*, $t_{1/2}$, es independiente de la concentración inicial de A. Esta independencia de $[A]_0$ es característica únicamente de las reacciones de primer orden. También se debe observar que $t_{1/2}$ y k son independientes de las unidades en que se exprese A (aunque la unidad más común es casi siempre la molaridad, que se indica con [A]).

Otras leyes de la velocidad de las reacciones

También llegan a aparecer órdenes de reacción fraccionarios (por ejemplo: reacciones de orden $\left(\frac{1}{2}\right)$ o de orden $\left(\frac{2}{3}\right)$, en las cuales la velocidad es proporcional a $[A]^{1/2}$ o $[A]^{3/2}$, respectivamente. Algunas velocidades de reacción no se pueden expresar, en absoluto, en la forma proporcional mostrada en la tabla 20-1. Un ejemplo de una ecuación compleja de velocidad es la siguiente:

$$(6) \quad \text{Velocidad} = \frac{k_1[A]^2}{1 + k_2[A]}$$

La velocidad de una reacción heterogénea puede ser proporcional al área de contacto entre las fases, así como a las concentraciones de los reactivos dentro de una fase particular, como es el caso de muchas reacciones catalizadas en la superficie.

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

La dependencia entre la temperatura y la velocidad de una reacción se puede expresar con la *ecuación de Arrhenius*:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \qquad (20\text{-}4)$$

El *factor pre-exponencial A* se llama también *factor de frecuencia,* y E_a es la *energía de activación.* Las unidades de E_a (y de RT) son J/mol o cal/mol. Tanto A como E_a se pueden considerar constantes, al menos dentro de un estrecho intervalo de temperatura. De la ecuación (*20-4*) se pueden relacionar las constantes de velocidad a dos temperaturas diferentes en la forma siguiente:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \qquad (20\text{-}5)$$

MECANISMOS DE REACCIÓN

Se dice que una ecuación química describe con precisión la naturaleza de los materiales inicial y final de una reacción química, pero que la flecha oculta cómodamente la ignorancia de lo que acontece entre el principio y el final. Pueden surgir preguntas problemáticas: ¿cuántos pasos sucesivos existen en el proceso completo? ¿Cuáles son los requisitos espaciales y energéticos para las interacciones en cada paso? ¿Cuál es la velocidad de cada paso? Un punto a favor es que las mediciones de velocidad normalmente describen la reacción completa, pero la medición de las velocidades en diferentes condiciones con frecuencia puede proporcionar la información necesaria para comprender los mecanismos de reacción.

www.FreeLibros.com

Molecularidad

El concepto de molecularidad especifica el número de moléculas que interaccionan en un paso individual de una reacción. Una reacción *unimolecular* es un paso en el cual una molécula individual espontáneamente experimenta una reacción. Una reacción *bimolecular* se refiere a la reacción entre dos moléculas. En una reacción *trimolecular* son tres las moléculas que interaccionan en un solo paso. No se conocen reacciones de un solo paso que presenten una molecularidad mayor que la trimolecular.

Una reacción *unimolecular* es de primer orden respecto a aquellas sustancias que sufren una reorganización interna o una descomposición espontánea. Esto es cierto debido a que hay cierta probabilidad natural de que una molécula experimente la reacción en un intervalo específico de tiempo. También, la velocidad total por unidad de volumen es el producto de tal probabilidad por unidad de tiempo por el número total de moléculas por unidad de volumen (el cual a su vez es proporcional a la concentración).

La velocidad de una reacción *bimolecular* es proporcional a la frecuencia de las colisiones entre dos moléculas de ambas sustancias reaccionantes. Se sabe, de acuerdo con la teoría cinética, que la frecuencia de las colisiones entre dos moléculas iguales de A es proporcional a $[A]^2$, y la frecuencia de colisiones entre moléculas de A y de B es proporcional a [A][B], el producto de sus concentraciones. Si las especies participantes, cuyas moléculas chocan, son de materia prima en concentraciones limitadas, la reacción es de segundo orden. Esta reacción sigue alguna de las ecuaciones de velocidad del tipo (*3*), o bien, del tipo (*2*) en la tabla 20-1.

La velocidad de una reacción *trimolecular* es proporcional a la frecuencia de las colisiones entre tres cuerpos. Estas reacciones son proporcionales a $[A]^3$,$[A]^2[B]$, o [A][B][C], dependiendo de si las moléculas que toman parte en la reacción son de una sola, dos o tres especies diferentes. Si estas sustancias son de materia prima, la reacción es de tercer orden; sin embargo, las reacciones trimoleculares son raras debido a la baja probabilidad de que las tres sustancias coincidan simultáneamente.

Aunque a partir de la molecularidad el orden de un paso individual se puede predecir, la molecularidad de un solo paso, o pasos individuales, no se puede afirmar de acuerdo con el orden de la reacción total. Hay cierto número de complicaciones que hacen imposible determinar automáticamente el orden de una reacción. En otras palabras, *no se puede asegurar con certeza absoluta* si una reacción unimolecular es de primer orden, si una reacción bimolecular es de segundo orden o si una reacción trimolecular es de tercer orden. En muchos casos, la reacción es una secuencia de pasos, y la velocidad general está gobernada por el paso más lento. Las condiciones experimentales pueden intercambiar las velocidades relativas de los diversos pasos, haciendo que parezca que se cambia el orden global. Surge otra complicación debido a que el paso más lento (el limitante de la velocidad) puede incluir la reacción de una sustancia intermedia inestable, y entonces es necesario expresar la concentración de esta especie en términos de los reactivos antes de que el orden global de la reacción pueda determinarse. En los problemas resueltos se presentan ejemplos con algunas de esas complejidades.

Energética

La mayor parte de las colisiones moleculares no son causa de reacción. Aun si llegara a entrar en contacto un número adecuado de moléculas, sólo aquellas con suficiente energía podrían generar las violentas distorsiones dimensionales y angulares necesarias que pudieran dar origen a la reacción química. Con frecuencia, la cantidad de energía requerida es mucho mayor que la energía promedio de las moléculas. La *energía de activación*, E_a, es una medida de la energía requerida para lograr que las moléculas reaccionen. El término exponencial de la ecuación de Arrhenius, (*20-4*), es del orden de magnitud de la fracción de moléculas que tienen la cantidad necesaria de energía mayor que la promedio.

El *estado activado* se define como aquella porción de moléculas reaccionantes que tienen el nivel excedente de energía (por arriba de la energía promedio de las moléculas) de tal modo que la combinación, o *complejo*, pueda reorganizarse con igual facilidad para generar los productos que para retornar a su estado original como reactivo. Imagine que la energía del estado activado es aquella cantidad de energía potencial que un alpinista debe vencer para pasar de un lado al otro de la cumbre de una montaña. Entonces, para reacciones que se llevan a cabo a presión constante:

$$\Delta H = (1 \text{ mol})[E_a(\text{directa}) - E_a(\text{inversa})] \qquad (20\text{-}6)$$

El factor (1 mol) se incluye en la ecuación anterior para que el cambio de entalpía (ΔH) tenga, como de costumbre, unidades de energía. En la figura 20-1 se presenta la relación entre la energía de los reactivos, la energía de activación requerida y la energía de los productos. Cuando dos o más moléculas de alta velocidad chocan, su energía cinética se

www.FreeLibros.com

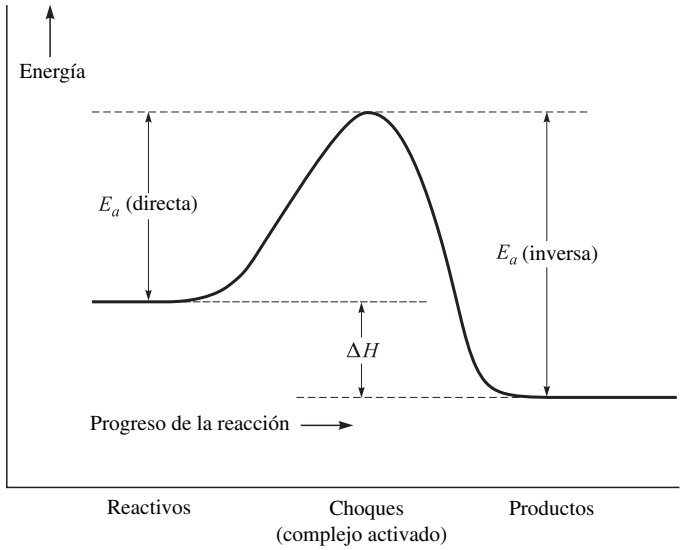


Figura 20-1 Relaciones de energía en una reacción (la reacción directa es exotérmica).

convierte en la energía mayor requerida para formar el complejo. Cuando el complejo se descompone, los fragmentos (productos o reactivos, dependiendo del sentido de la reacción) se separan y su energía cinética proviene de la energía almacenada en el complejo.

PROBLEMAS RESUELTOS

CONSTANTES DE VELOCIDAD Y ORDEN DE REACCIÓN

20.1. En un experimento de catálisis con el proceso Haber, $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, se midió la velocidad de la reacción con el siguiente resultado:

$$\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = 2.0 \times 10^{-4}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Si no hubiera reacciones secundarias, ¿cuál sería la velocidad de la reacción expresada en términos de: *a*) N_2, *b*) H_2?

a) De acuerdo con los coeficientes de la ecuación balanceada $\Delta n(N_2) = -\frac{1}{2}\Delta n(NH_3)$. Por tanto:

$$-\frac{\Delta[N_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = 1.0 \times 10^{-4}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

b) En forma similar,

$$-\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{3}{2}\frac{\Delta[NH_3]}{\Delta t} = 3.0 \times 10^{-4}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

20.2. Si se utilizan concentraciones expresadas en molaridad y el tiempo en segundos, ¿cuáles son las unidades de la constante de velocidad *k,* para: *a*) una reacción de orden cero; *b*) una reacción de primer orden; *c*) una reacción de segundo orden; *d*) una reacción de tercer orden; *e*) una reacción de orden medio (1/2)?

En cada caso, escriba la ecuación completa y determine las unidades de *k* que satisfagan la ecuación.

a) $$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k \qquad \text{Unidades de } k = \text{unidades de } \frac{[A]}{t} = \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Observe que las unidades de $\Delta[A]$, el cambio en la concentración, son las mismas que las unidades de [A] mismo; igual para Δt.

www.FreeLibros.com

b)
$$-\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t} = k[\mathrm{A}] \qquad \text{o bien} \qquad k = -\frac{1}{[\mathrm{A}]}\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t}$$
$$\text{Unidades de } k = \frac{1}{\text{mol/L}} \times \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \text{s}^{-1}$$

Las reacciones de primer orden son las únicas para las cuales k tiene el mismo valor numérico, independientemente de las unidades empleadas para expresar la concentración de los reactivos o de los productos.

c)
$$-\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t} = k[\mathrm{A}]^2 \qquad \text{o bien} \qquad k = -\frac{1}{[\mathrm{A}]^2}\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t}$$

y
$$-\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t} = k[\mathrm{A}][\mathrm{B}] \qquad \text{o bien} \qquad k = -\frac{1}{[\mathrm{A}][\mathrm{B}]}\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t}$$

Entonces,
$$\text{Unidades de } k = \frac{1}{(\text{mol/L})^2} \times \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Observe que las unidades de k dependen del orden *total* de la reacción, y no de la forma en que este orden total se compone a partir de los órdenes individuales respecto de los diversos reactivos.

d)
$$-\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t} = k[\mathrm{A}]^3 \qquad \text{o bien} \qquad k = -\frac{1}{[\mathrm{A}]^3}\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t}$$
$$\text{Unidades de } k \quad = \frac{1}{(\text{mol/L})^3} \times \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

e)
$$-\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t} = k[\mathrm{A}]^{1/2} \qquad \text{o bien} \qquad k = -\frac{1}{[\mathrm{A}]^{1/2}}\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t}$$
$$\text{Unidades de } k = \frac{1}{(\text{mol/L})^{1/2}} \times \frac{\text{mol/L}}{\text{s}} = \text{mol}^{1/2} \cdot \text{L}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

20.3. El ozono es uno de los indicadores de la contaminación del aire. Suponga que la concentración de ozono, en su estado estacionario es 2.0×10^{-8} mol/L y que se estima que la producción de O_3 por hora, debido a todas las fuentes, es 7.2×10^{-13} mol/L. Considere que el único mecanismo para la destrucción del O_3 es la reacción de segundo orden $2O_3 \rightarrow 3O_2$. Calcule la constante de velocidad de la reacción de destrucción, definida por la ley de velocidad $-\Delta[O_3]/\Delta t$, para que se mantenga la concentración de su estado estacionario.

En el estado estacionario, la velocidad de destrucción de O_3 debe ser igual a la velocidad de su generación, que es 7.2×10^{-13} mol $\cdot$ L$^{-1} \cdot$ h^{-1}. De la ley de velocidad de segundo orden,

$$-\frac{\Delta[\mathrm{O_3}]}{\Delta t} = k[\mathrm{O_3}]^2$$
$$k = -\frac{1}{[\mathrm{O_3}]^2}\frac{\Delta[\mathrm{O_3}]}{\Delta t} = \frac{1}{(2.0 \times 10^{-8}\,\text{mol/L})^2}\frac{7.2 \times 10^{-13}\,\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}}{3.6 \times 10^3\,\text{s} \cdot \text{h}^{-1}} = 0.5\,\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

20.4. La preparación de un virus fue desactivada por medio de un baño químico. Se encontró que el proceso de desactivación fue de primer orden con respecto a la concentración del virus y que al principio del experimento se había detectado que el virus era desactivado a 2.0% por minuto. Calcule k para el proceso de desactivación en unidades de (1/s).

De la ley de primer orden,

$$-\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{\Delta t} = k[\mathrm{A}] \qquad \text{o} \qquad k = -\frac{\Delta[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]}\frac{1}{\Delta t}$$

Se ha visto que solamente se necesita la *fracción* del cambio de la concentración –[A]/[A]; o sea, 0.020 cuando $\Delta t = 1$ min $= 60$ s. Esta forma de ecuación se puede usar para la velocidad *inicial* cuando el valor de [A] no cambia de modo apreciable. Tal condición se cumple cuando se inactiva solamente 2% en el primer minuto.

$$k = \frac{0.020}{60\,\text{s}} = 3.3 \times 10^{-4}\,\text{s}^{-1}$$

www.FreeLibros.com

20.5. ¿Cuánto tiempo se requeriría para que, con el proceso descrito en el problema 20.4, el virus quedara desactivado al: *a*) 50%, *b*) 75%?

El método utilizado en el problema 20.4 no se puede emplear aquí, debido a que [A] cambia en forma apreciable durante el curso de la reacción. Las ecuaciones (*20-1*), (*20-2*) y (*20-3*) son las apropiadas en este caso.

a) El tiempo requerido para el 50% de la reacción es la vida media, para lo cual (*20-3*) da:

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{3.3 \times 10^{-4}\,\text{s}^{-1}} = 2.1 \times 10^{3}\,\text{s} \qquad \text{o} \qquad 35\ \text{min}$$

b) Se puede emplear la ecuación (*20-2*). Si el 75% del virus se ha desactivado, la fracción restante, $[A]/[A]_0$, es 0.25.

$$t = -\frac{2.303 \log \dfrac{[A]}{[A]_0}}{k} = -\frac{2.303 \log 0.25}{3.3 \times 10^{-4}\,\text{s}^{-1}} = 4.2 \times 10^{3}\,\text{s} \qquad \text{o} \qquad 70\ \text{min}$$

Una solución alternativa sería aplicar el concepto de vida media dos veces. Puesto que toma 35 min desactivar la mitad del virus independientemente de la concentración inicial, entonces el tiempo requerido para reducir la actividad del virus de 50 a 25% sería otra vida media. Luego, el tiempo total requerido para la reducción a $\left(\frac{1}{4}\right)$ de su actividad original sería de dos vidas medias (70 min).

De igual modo, el tiempo total necesario para reducir la actividad inicial a $\left(\frac{1}{8}\right)$ es de tres vidas medias; a $\left(\frac{1}{16}\right)$, cuatro vidas medias, y así sucesivamente. Este método se puede utilizar *únicamente* para las reacciones de primer orden.

20.6. Suponga que se está investigando la fermentación del azúcar en una solución enzimática. La concentración inicial es 0.12 M. Se reduce la concentración del azúcar a 0.06 M en 10 horas y a 0.03 M en 20 horas. ¿Cuál es el orden de la reacción y cuál es la constante de velocidad en 1/h y en 1/s?

Este problema se parece al 20.5. Puesto que al aumentar el tiempo al doble se reduce la cantidad de azúcar a la mitad, la reacción debe ser de primer orden. Alternativamente, la reducción de la concentración de azúcar de 0.06 M a 0.03 M se puede considerar como un nuevo experimento con una concentración inicial de 0.06 M. Puesto que se observó la misma vida media (10 horas) en ambos experimentos, la reacción debe ser de primer orden, ya que únicamente en una reacción de este tipo la vida media es independiente de la concentración inicial. La constante de velocidad se puede calcular a partir de la vida media, empleando la ecuación (*20-3*).

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{10\,\text{h}} = 6.9 \times 10^{-2}\,\text{h}^{-1}$$

$$k = \frac{6.9 \times 10^{-2}\,\text{h}^{-1}}{3.6 \times 10^{3}\,\text{s} \cdot \text{h}^{-1}} = 1.9 \times 10^{-5}\,\text{s}^{-1}$$

20.7. La reacción entre las sustancias A y B se representa con la ecuación $A + B \rightarrow C$. En tres experimentos por separado se obtienen las siguientes observaciones sobre la velocidad de esta reacción:

Experimento	Conc. inicial $[A]_0$/M	Conc. inicial $[B]_0$/M	Duración del experimento Δt/h	Conc. final $[A]_f$/M
(*1*)	0.1000	1.0	0.50	0.0975
(*2*)	0.1000	2.0	0.50	0.0900
(*3*)	0.0500	1.0	2.00	0.0450

¿Cuál es el orden con respecto a cada reactivo, y cuál es el valor de la constante de velocidad?

Se utilizará la información sobre la velocidad inicial de la reacción de cada experimento, observando que $\Delta[A] = [A]_f - [A]_0$ en cada caso es lo suficientemente pequeño como para permitir que la velocidad se exprese en términos de los cambios a lo largo de todo el tiempo del experimento.

Al comparar los experimentos (*1*) y (*2*) se advierte que [A] es la misma en ambos, pero que [B] es dos veces mayor en (*2*). Puesto que la velocidad en (*2*) es 4 veces la de (*1*), la reacción debe ser de segundo orden respecto a B.

www.FreeLibros.com

Experimento	Conc. inicial $[A]_0$/M	Conc. inicial $[B]_0$/M	$\Delta[A]$/M	Δt/h	Velocidades iniciales $-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$/M · h^{-1}
(*1*)	0.1000	1.0	−0.0025	0.50	0.0050
(*2*)	0.1000	2.0	−0.0100	0.50	0.0200
(*3*)	0.0500	1.0	−0.0050	2.00	0.0025

Cuando se comparan los experimentos (*1*) y (*3*) se observa que [B] es igual en ambos, pero [A] es el doble en (*1*). Puesto que la velocidad en (*1*) es el doble que en (*3*), la reacción debe ser de primer orden respecto a A.

De acuerdo con esto, la ecuación de la velocidad de reacción se puede escribir de la siguiente manera:

$$-\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A][B]^2$$

y k puede evaluarse con cualquiera de los experimentos. Si se considera (*1*) como ejemplo, y se utilizan los valores promedio de [A] y [B]; [B] no cambia en forma apreciable durante el experimento puesto que está en gran exceso.

$$k = \frac{-\frac{\Delta[A]}{\Delta t}}{[A][B]^2} = \frac{0.0050\,M \cdot h^{-1}}{(0.099\,M)(1.0\,M)^2} = 0.051\,L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$$

o $5.1 \times 10^{-2}\,L^2 \cdot mol^{-2} \cdot s^{-1}$. Se sugiere corfirmar que se obtendrá el mismo resultado usando la información de cualquiera de los otros dos experimentos.

20.8. El anhídrido acético y el alcohol etílico reaccionan para formar un éster (una sal orgánica) por medio de la siguiente reacción:

$$\underset{A}{(CH_3CO)_2O} + \underset{B}{C_2H_5OH} \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH$$

Cuando la reacción se lleva a cabo en una disolución diluida con hexano, la velocidad puede representarse por k[A][B]. En cambio, cuando se emplea alcohol etílico (B) como disolvente, la velocidad se puede representar por k[A]. (Los valores de k no son los mismos en los dos casos.) Explique la diferencia en el orden aparente de la reacción.

Cuando un disolvente también es un reactivo, su concentración es tan grande al compararla con el resto, que se puede considerar que no cambia en el transcurso de la reacción. Puesto que tal es el caso, no se puede determinar la dependencia entre la velocidad y la concentración del alcohol etílico, a menos que éste se convierta ahora en un soluto disuelto en otro disolvente. Si otra sustancia es el disolvente, entonces la concentración del alcohol se puede variar para permitir hacer los cálculos. Para la reacción en alcohol etílico (etanol), $k_{exp} = k$[B], donde [B] esencialmente permanece constante. Las reacciones de este tipo se llaman *reacciones de seudo primer orden.*

20.9. A temperaturas elevadas, el cloroetano gaseoso se descompone en eteno y HCl, de acuerdo con:

$$CH_3CH_2Cl \rightarrow CH_2CH_2 + HCl$$

Se obtuvo el siguiente conjunto de datos de un experimento a volumen y temperatura constantes:

Tiempo	0	1	3	5	10	20	30	50	>100
[Eteno]/(mol/L)	0	8.3×10^{-4}	2.3×10^{-3}	3.6×10^{-3}	6.1×10^{-3}	9.0×10^{-3}	1.05×10^{-2}	1.16×10^{-2}	1.19×10^{-2}

Haga una prueba con los datos para determinar si la reacción es o no de primer orden. Si la reacción es de primer orden determine la constante de velocidad.

Puesto que la reacción queda prácticamente completa después de 100 horas, la concentración inicial de cloroetano, $[A]_0$, fue de 1.19×10^{-2} M; entonces, las concentraciones subsecuentes, [A], se pueden obtener restando las concentracio-

www.FreeLibros.com

nes de etano de ésta. Luego se sustituye en la relación $[A]/[A]_0$ y se saca el logaritmo. Estos pasos se muestran en la tabla que aparece enseguida. (Se omite el punto de las 50 horas debido a que corresponde al valor menos exacto de la relación.)

En la figura 20-2 se muestra una gráfica de $\log([A]/[A]_0)$, en función de t. Puesto que los puntos caen casi en una línea recta, la reacción es de primer orden. La pendiente de la gráfica, calculada sobre la figura, resulta $-0.0321\ h^{-1}$, la cual, de acuerdo con la ecuación (*20-2*), es igual a $-k/2.303$. Esto da como resultado $k = 7.2 \times 10^{-2}$ h ($2.0 \times 10^{-5}\ s^{-1}$). El trabajo numérico puede verificarse, de manera aproximada, inspeccionando $t_{1/2} = 0.693/k = 9.6$ h, así como en la tabla original de datos experimentales: en 10 horas la reacción se efectúa hasta un poco por arriba de la mitad.

Tiempo, t	0	1	3	5	10	20	30
$[A] \times 10^2$	1.19	1.11	0.96	0.83	0.58	0.29	0.14
$[A]/[A]_0$	1.00	0.933	0.807	0.0697	0.487	0.244	0.118
$\log([A]/[A]_0)$	0	−0.030	−0.093	−0.156	−0.312	−0.613	−0.929

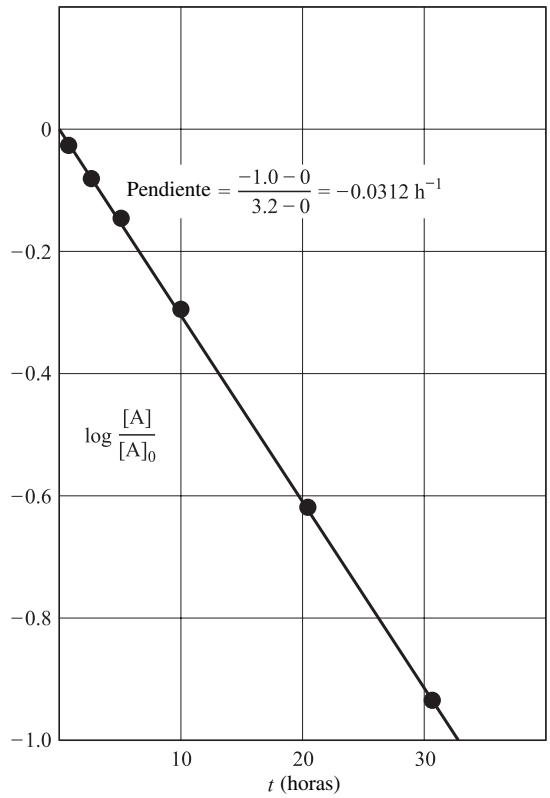


Figura 20-2 Reacción de primer orden con los datos del problema 20-9.

20.10. La formación de un complejo de Fe^{2+} con el agente quelante dipiridilo (se abrevia *dip*) se estudió cinéticamente en ambas direcciones: directa y en sentido contrario. Para la reacción de formación del complejo:

$$Fe^{2+} + 3\ dip \rightarrow [Fe(dip)_3]^{2+}$$

la velocidad de formación del complejo a 25°C se obtiene con la ecuación:

$$\text{Velocidad} = (1.45 \times 10^{13}\ L^3 \cdot mol^{-3} \cdot s^{-1})[Fe^{2+}][dip]^3$$

www.FreeLibros.com

y para la reacción inversa de la anterior, la velocidad de desaparición del complejo es:

$$(1.22 \times 10^{-4}\,\mathrm{s}^{-1})\{[\mathrm{Fe(dip)_3}]^{2+}\}$$

¿Cuál es el valor de K_s, la constante de estabilidad, para el complejo?

No todas las reacciones se pueden estudiar en ambas direcciones. Cuando es posible, se sabe que, en el equilibrio, la velocidad de formación del complejo debe ser igual a la velocidad de descomposición. Esto es particularmente cierto, ya que las concentraciones de las diversas sustancias permanecen constantes (no cambian).

Velocidad de la reacción directa = velocidad de la reacción inversa

$$(1.45 \times 10^{13}\,\mathrm{L^3 \cdot mol^{-3} \cdot s^{-1}})[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{dip}]^3 = (1.22 \times 10^{-4}\,\mathrm{s^{-1}})\{[\mathrm{Fe(dip)_3}]^{2+}\}$$

La ecuación de K_s es:

$$K_s = \frac{\{[\mathrm{Fe(dip)_3}]^{2+}\}}{[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{dip}]^3} = \frac{1.45 \times 10^{13}}{1.22 \times 10^{-4}} = 1.19 \times 10^{17}$$

(En la ecuación de la constante de equilibrio, a diferencia de las ecuaciones de velocidad, K no tiene dimensiones, ya que la concentración se relaciona con el estado estándar 1 M.)

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y MECANISMOS DE REACCIÓN

20.11. La descomposición del N_2O en N_2 y O en presencia de argón gaseoso tiene una cinética de segundo orden, como se indica a continuación. ¿Cuál es la energía de activación de esta reacción?

$$k = (5.0 \times 10^{11}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}})e^{-29\,000\,K/T}$$

Al comparar la ecuación para k en este caso con (*20.4*), se observa que el exponente de e es $-E_a/RT$.

$$\frac{E_a}{RT} = \frac{29\,000\,\mathrm{K}}{T}$$

$$E_a = (29\,000\ \mathrm{K})R = (29\,000\,\mathrm{K})(8.3145\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}) = 241\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

20.12. La constante de velocidad de primer orden para la hidrólisis de CH_3Cl (cloruro de metilo) en H_2O tiene un valor de $3.32 \times 10^{-10}\,\mathrm{s^{-1}}$ a 25°C y $3.13 \times 10^{-9}\,\mathrm{s^{-1}}$ a 40°C. ¿Cuál es el valor de la energía de activación?

Se despeja E_a de la ecuación (*20-5*).

$$E_a = 2.303R\left(\frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\right)\left(\log\frac{k_2}{k_1}\right)$$

$$E_a = (2.303)(8.3145\,\mathrm{J \cdot mol^{-1}})\left(\frac{298 \times 313}{313 - 298}\,\mathrm{K}\right)\left(\log\frac{3.13 \times 10^{-9}}{3.32 \times 10^{-10}}\right)$$

$$E_a = (119\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})(\log 9.4) = 116\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

20.13. Una reducción de segundo orden, en la que se encontró que la constante de velocidad a 800°C era de $5.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$, tiene una energía de activación de $45\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$. ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a 875°C?

Hay que despejar k_2, la constante de velocidad a la temperatura mayor, de la ecuación (*20-5*).

$$\log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{2.303RT_1T_2}$$

$$\log\frac{k_2}{k_1} = \frac{(4.5 \times 10^4\,\mathrm{J \cdot mol^{-1}})[(1\,148 - 1\,073)\,\mathrm{K}]}{(2.303)(8.3145\,\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}})(1\,073\,\mathrm{K})(1\,148\,\mathrm{K})} = 0.143 \quad \text{luego} \quad \frac{k_2}{k_1} = 1.39$$

$$k_2 = (1.39)(5.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}) = 7.0 \times 10^{-3}\,\mathrm{L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}}$$

www.FreeLibros.com

20.14. Se efectúa la isomerización *trans* → *cis* de 1,2-dicloroetileno si se suministra la energía de activación requerida, 55.3 kcal · mol^{-1}. El valor de ΔH para la reacción es de 1.0 kcal. ¿Qué valor de E_a se esperaría para la isomerización inversa, de *cis*→*trans*?

De la ecuación (*20-6*),

$$E_a(\text{inversa}) = E_a(\text{directa}) - \frac{\Delta H}{1\,\text{mol}} = 55.3 - 1.0 = 54.3\,\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

20.15. Una molécula gaseosa, A, puede sufrir una descomposición unimolecular para convertirse en C, si se le suministra la cantidad crítica de energía. Una molécula energizada de A, identificada como A*, se puede formar por la colisión entre dos moléculas normales de A. En competencia con esta descomposición unimolecular de A* para formar C se observa la desactivación bimolecular de A* por colisión con una molécula normal de A.

a) Escriba la ecuación balanceada y la ley de velocidad para cada uno de los pasos anteriores.

b) Si se supone que A* desaparece en todos los procesos a la misma velocidad a la cual se forma y que [A*] es mucho menor que [A], ¿cuál sería la ley de velocidad para la formación de C en términos de [A] y las constantes de los pasos individuales?

c) ¿Qué orden limitante respecto a A tendría la formación de C a bajas presiones de A, y qué orden limitante a más altas presiones?

a)

(*1*) Activación:	$A + A \rightarrow A^* + A$	$\frac{\Delta[A^*]}{\Delta t} = k_1[A]^2$
(*2*) Desactivación:	$A^* + A \rightarrow A + A$	$-\frac{\Delta[A^*]}{\Delta t} = k_2[A^*][A]$
(*3*) Reacción:	$A^* \rightarrow C$	$-\frac{\Delta[A^*]}{\Delta t} = k_3[A^*]$

b) Observe que A* aparece en cada uno de los tres pasos individuales. El cambio neto de [A*] puede evaluarse con la suma de los tres pasos.

$$\left(\frac{\Delta[A^*]}{\Delta t}\right)_{\text{neto}} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*]$$

Se puede suponer que hay un *estado estacionario* si se considera que la rapidez neta de cambio de [A*] es cero. Entonces, el lado derecho de la ecuación tendría el valor cero.

$$k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*] = 0 \qquad \text{o} \qquad [A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]}$$

Al introducir este valor en la ley de velocidad para el paso (*3*), y al reconocer que $-\Delta[A^*] = \Delta[C]$ para este paso,

$$(4) \quad \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{k_3 k_1[A]^2}{k_3 + k_2[A]}$$

Por tanto, la formación de C sigue una ecuación cinética compleja, que definitivamente no puede representarse por un orden simple.

c) A muy baja presión (lo cual significa [A] pequeña), el segundo término del denominador del lado derecho de (*4*) se vuelve insignificante en comparación con el primer término. Después de hacer la eliminación del término,

$$\text{Límite de alta presión: } \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{k_3 k_1[A]^2}{k_3} = k_1[A]^2$$

www.FreeLibros.com

A presiones muy altas, el primer término del denominador se vuelve insignificante en comparación con el segundo. Después de eliminar este término,

$$\text{Límite de alta presión: } \frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t} = \frac{k_3 k_1 [\text{A}]^2}{k_2 [\text{A}]} = \frac{k_3 k_1}{k_2}[\text{A}]$$

Ahora, parece como si la reacción fuera de primer orden con k_3k_1/k_2 como su constante aparente de velocidad.

Este problema ilustra el concepto del paso limitante de la velocidad. La analogía que normalmente se utiliza para fines didácticos sobre este concepto, es el del aprovisionamiento de agua para apagar un fuego. Se forma una brigada para pasarse baldes de agua unos a otros, hasta que finalmente los baldes llegan al fuego. La rapidez global de transferencia de baldes no puede ser mayor que la rapidez de la persona más lenta de la brigada. En las reacciones anteriores, el paso de activación (*1*) se vuelve el paso más lento cuando [A] es baja, y el paso (*3*) de la reacción se vuelve el paso más lento cuando [A] es alta. El paso (*1*), que depende del cuadrado de [A], es más sensible a la presión que el paso (*3*).

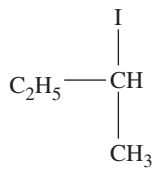
20.16. Para la hidrólisis del formiato de metilo, $HCOOCH_3$, en disoluciones ácidas, la reacción y su velocidad son:

$$HCOOCH_3 + H_2O \rightarrow HCOOH + CH_3OH \qquad \text{Velocidad} = k[HCOOCH_3][H^+]$$

$[H^+]$ no aparece en la ecuación de la reacción, proponga una explicación de por qué $[H^+]$ sí aparece en la ley de velocidad.

$[H^+]$ es un catalizador de la reacción. En realidad es un reactivo en una etapa intermedia temprana de la reacción y en una etapa posterior se libera nuevamente hacia la disolución.

20.17. La conversión del isómero óptico de configuración D, en estado gaseoso



en el isómero de configuración L, en presencia de vapor de yodo obedece a la ley de velocidad $= kP(\text{A})P(\text{I}_2)^{1/2}$, en la que A representa el isómero D. (Las presiones parciales son una forma razonable de expresar las concentraciones de los gases en las leyes de velocidad.) Sugiera un mecanismo que pueda explicar por qué el orden es fraccionario.

El yodo I_2 puede sufrir una ligera disociación para formar átomos de yodo en un equilibrio que se establece rápidamente.

$$\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I} \qquad K_P = \frac{P(\text{I})^2}{P(\text{I}_2)}$$

La presión parcial de los átomos de yodo puede evaluarse en términos de este equilibrio como

$$P(\text{I}) = K_P^{1/2} \times P(\text{I}_2)^{1/2}$$

Si una etapa intermedia de la reacción comprende la adición de un átomo de yodo a A, seguida de la pérdida del átomo de yodo que originalmente era parte de la molécula A, y si la adición de yodo a A es bimolecular (constante de velocidad k_2) y este paso es el más lento, entonces esto determina la velocidad total.

$$\text{Velocidad observada} = \text{velocidad de adición de I}$$

$$\text{Velocidad observada} = k_2P(\text{A})P(\text{I}) = k_2P(\text{A}) \times K_P^{1/2} \times P(\text{I}_2)^{1/2} = (k_2K_P^{1/2})P(\text{A})P(\text{I}_2)^{1/2}$$

El valor numérico del término entre paréntesis, $(k_2K_P^{1/2})$, es el valor numérico de la constante de velocidad aparente (la experimental) para la reacción general de orden total $\left(\frac{3}{2}\right)$.

El mecanismo anterior es factible y se apega a las observaciones. No es posible asegurar, únicamente a partir de los datos cinéticos, que no haya otro mecanismo que también se apegue a las observaciones. Se requiere otro tipo de experimentos para confirmar un mecanismo basado en la información sobre la velocidad. Sin embargo, un mecanismo que conduzca a una ley de velocidad diferente a la ley observada se puede desechar en forma definitiva.

www.FreeLibros.com

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

CONSTANTES DE VELOCIDAD Y ORDEN DE REACCIÓN

20.18. Para la reacción

$$3BrO^- \rightarrow BrO_3^- + 2Br^-$$

en disolución acuosa alcalina, se encontró que el valor de la constante de velocidad de segundo orden (respecto de BrO^-) a 80°C en la ley de velocidad para $-\Delta[BrO^-]/\Delta t$ fue de 0.056 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. ¿Cuál es la constante de velocidad cuando la ley de velocidad es: *a*) $\Delta[BrO_3^-]/\Delta t$, y *b*) $\Delta[Br^-]/\Delta t$?

Resp. *a*) 0.0187 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$; *b*) 0.037 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$

20.19. La hidrólisis del acetato de metilo en disolución alcalina es:

$$CH_3COOCH_3 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + CH_3OH$$

La reacción siguió la ecuación: velocidad $= k[CH_3COOCH_3][OH^-]$, donde $k = 0.137\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ a 25°C. Se preparó una mezcla para la reacción que tuviera concentraciones iniciales de acetato de metilo y de ion hidróxido de 0.050 M cada una. ¿Cuánto tiempo tardaría en hidrolizarse el 5.0% del acetato de metilo a 25°C?

Resp. 7.7 s

20.20. Una reacción de primer orden en disolución acuosa fue demasiado rápida para que la detectara un procedimiento que fuera capaz de seguir una reacción con una vida media de cuando mucho 2.0 ns. ¿Cuál es el mínimo valor de k para esta reacción?

Resp. $3.5 \times 10^8\ s^{-1}$

20.21. El ciclobuteno gaseoso se isomeriza para formar butadieno en un proceso de primer orden, el cual tiene un valor de $k = 3.3 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 153°C. ¿Cuántos minutos tardaría la isomerización en avanzar al 40% del total, a esta temperatura?

Resp. 26 min

20.22. El siguiente equilibrio se observó cinéticamente desde ambas direcciones:

$$[PtCl_4]^{2-} + H_2O \rightleftharpoons [Pt(H_2O)Cl_3]^- + Cl^-$$

A 25°C se encontró que, con una fuerza iónica de 0.3:

$$-\frac{\Delta\{[PtCl_4]^{2-}\}}{\Delta t} = (3.9 \times 10^{-5}\ s^{-1})\{[PtCl_4]^{2-}\} - (2.1 \times 10^{-3}\ L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1})\{[Pt(HO_2)Cl_3]^-\}[Cl^-]$$

¿Cuál es el valor de K_4' para la formación del complejo con el cuarto Cl^- por el Pt(II) (la constante aparente de equilibrio para la reacción inversa, según está escrita) con una fuerza iónica de 0.3?

Resp. 54

20.23. Se estudió la siguiente reacción a 25°C, en disolución bencénica con piridina 0.1 M:

$$\underset{A}{CH_3OH} + \underset{B}{(C_6H_5)_3CCl} \rightarrow \underset{C}{(C_6H_5)_3COCH_3} + HCl$$

Se obtuvo el siguiente conjunto de datos en tres experimentos por separado:

Experimento	Conc. inicial $[A]_0$/M	Conc. inicial $[B]_0$/M	Conc. inicial $[C]_0$/M	Δt/min	Conc. final $[C]_f$/M
(*1*)	0.1000	0.0500	0.0000	2.5	0.0033
(*2*)	0.1000	0.1000	0.0000	15.0	0.0390
(*3*)	0.2000	0.1000	0.0000	7.5	0.0792

www.FreeLibros.com

¿Qué ley de velocidad es consistente con los datos anteriores y cuál es el mejor valor promedio para la constante de velocidad, expresada en segundos y unidades de concentración molar?

Resp. Velocidad $= k[\text{A}]^2[\text{B}]$, $k = 4.6 \times 10^{-3}\ \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

20.24. Se estudió la descomposición de la sustancia A a temperatura constante, el conjunto de datos experimentales que se obtuvo se registró en la tabla siguiente. ¿La reacción es de primero o de segundo orden respecto de A? Sugerencias: primero elabore una gráfica de $\log([\text{A}]/[\text{A}]_0)$ en función de t, con varios puntos. Luego calcule la relación $(\Delta[\text{A}]/\Delta t)/[\text{A}]^2$) y compare los resultados dentro de varios intervalos cortos.

t/min	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240
[A]/(mol/L)	0.462	0.449	0.437	0.426	0.416	0.406	0.396	0.387	0.378	0.370	0.362	0.354	0.347

Resp. Reacción de segundo orden

ENERGÍA DE ACTIVACIÓN Y MECANISMOS DE REACCIÓN

20.25. La constante de velocidad para la descomposición de primer orden del óxido de etileno en CH_4 y CO se puede describir con la ecuación:

$$\log k(\text{en s}^{-1}) = 14.34 - \frac{1.25 \times 10^4\ \text{K}}{T}$$

a) ¿Cuál es la energía de activación de esta reacción? *b*) ¿Qué valor tiene k a 670 K?

Resp. *a*) 239 kJ $\times$ mol^{-1}; *b*) $5 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$

20.26. La descomposición de primer orden del N_2O_4 gaseoso en NO_2 tiene un valor de $k = 4.5 \times 10^3\ \text{s}^{-1}$ a 1°C y una energía de activación de 58 kJ $\times$ mol^{-1}. ¿A qué temperatura tendría k el valor $1.00 \times 10^4\ \text{s}^{-1}$?

Resp. 10°C

20.27. Frecuentemente los bioquímicos definen Q_{10}, para una reacción, como la relación de la constante de velocidad a 37°C entre la constante de velocidad a 27°C. ¿Cuál será la energía de activación para una reacción que tiene un valor de $Q_{10} = 2.5$?

Resp. 71 kJ $\cdot$ mol^{-1}

20.28. Entre las reacciones gaseosas que son importantes para la comprensión de los fenómenos de la alta atmósfera, el H_2O y el O reaccionan de manera bimolecular para formar dos radicales OH. Para esta reacción, $\Delta H = 72$ kJ a 500 K y $E_a = 77$ kJ $\cdot$ mol^{-1}. Estime el valor de E_a para la recombinación bimolecular de dos radicales OH que vuelven a formar H_2O y O.

Resp. 5 kJ $\cdot$ mol^{-1}

20.29. El H_2 y el I_2 reaccionan bimolecularmente en fase gaseosa para formar HI. Éste, a continuación, se descompone bimolecularmente en H_2 e I_2. Se pudieron medir las energías de activación para estas dos reacciones a una temperatura de 100°C y resultaron 163 kJ $\cdot$ mol^{-1} y 184 kJ $\cdot$ mol^{-1}, respectivamente. A partir de estos datos, calcule el valor de ΔH para la reacción, en fase gaseosa, $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ a 100°C.

Resp. –21kJ

20.30. Proponga la ecuación de la ley de velocidad para la reacción $2\text{A} + \text{B} \rightarrow$ productos, si el primer paso es la dimerización reversible de A ($2\text{A} \rightleftharpoons \text{A}_2$), seguida de la reacción de A_2 con B en un paso bimolecular. Suponga que la concentración de A_2 en el equilibrio es muy pequeña comparada con [A].

Resp. Velocidad $= k[\text{A}]^2[\text{B}]$

20.31. Se estudió la reacción siguiente en disolución acuosa:

$$2\text{Cu}^{2+} + 6\text{CN}^- \rightarrow 2[\text{Cu(CN)}_2]^- + (\text{CN})_2$$

y se encontró que la ley de la velocidad es $k[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{CN}^-]^6$. Si el primer paso es la rápida aparición del equilibrio de la formación del complejo $[\text{Cu(CN)}_3]^-$, el cual es relativamente inestable, ¿qué paso limitante de la velocidad podría explicar los datos cinéticos observados? (El ion $[\text{Cu(CN)}_3]^-$ es inestable con respecto al paso inverso de la formación del complejo.)

Resp. Descomposición bimolecular: $2[\text{Cu(CN)}_3]^- \rightarrow 2[\text{Cu(CN}_2)]^- + (\text{CN})_2$

www.FreeLibros.com

20.32. La hidrólisis del $(i\text{-}C_3H_70)_2POF$ se estudió a diferentes grados de acidez. Se encontró que la constante de velocidad aparente de primer orden, k, a una temperatura en particular, dependía del pH pero no de la naturaleza ni de la concentración de la disolución reguladora usada para mantener el pH. El valor de k se conservó básicamente constante de pH 4 a pH 7, pero su valor aumentó a partir de este valor constante al disminuir el pH por debajo de 4 o al aumentar el pH por arriba de 7. ¿Cuál es la causa de este comportamiento?

Resp. La reacción está catalizada ya sea por el ion H^+ o el ion OH^-.

20.33. Se descubrió que la velocidad de reacción de una cetona en disolución ligeramente alcalina es idéntica para las tres reacciones siguientes: *a*) reacción con Br_2, que conduce a la sustitución de un H de la cetona por un Br; *b*) conversión del isómero D de la cetona en una mezcla de los isómeros D y L con igual concentración, y *c*) el intercambio isotópico de un átomo de hidrógeno del carbono vecino al grupo C=O de la cetona por un átomo de deuterio del disolvente. La velocidad de cada una de estas reacciones es igual a k[cetona][OH^-] y es independiente de la concentración de [Br_2]. ¿Cuál sería la conclusión acerca del mecanismo a partir de estas observaciones?

Resp. El paso determinante de la velocidad para las tres reacciones debe ser la reacción preliminar de la cetona con el OH^-, lo cual probablemente conduzca a formación de la base conjugada de la cetona. La base conjugada, a continuación, reacciona muy rápidamente con: *a*) Br_2; *b*) algún ácido presente en el medio, o *c*) el disolvente con deuterio.

20.34. Muchas reacciones de radicales libres (de polimerización y otras) se pueden iniciar por una sustancia P sensible a la luz. Las moléculas de P se disocian en dos radicales libres al absorber un fotón. Las siguientes reacciones son: ya sea de *propagación*, en las cuales se genera un radical libre R• por cada radical libre consumido, o bien, de *terminación*, en donde dos radicales libres se combinan para formar productos que no son radicales libres. El grueso del cambio químico se debe a la etapa de propagación. A todo lo largo del proceso se mantiene una pequeña concentración del estado estacionario de los radicales libres. Explique cómo es que tal mecanismo justifica la dependencia entre la velocidad y la raíz cuadrada de la intensidad de la luz, I.

Resp. Puesto que la propagación no cambia la concentración de los radicales libres, la velocidad del paso de iniciación debe ser igual a la velocidad del paso de terminación. Si la velocidad de iniciación es de primer orden con respecto a P y proporcional a la intensidad de la luz, k_i[P]I, y la velocidad de terminación es una reacción bimolecular con una velocidad k_t[R•]$^{1/2}$, entonces en el estado estacionario:

$$[\text{R}\bullet] = [(k_i/k_t)[\text{P}]I]^{1/2}$$

Si la etapa de propagación es de primer orden con respecto a [R•], es decir, proporcional a [R•], entonces la velocidad observada es tal como se escribió antes, o sea proporcional a $I^{1/2}$.

20.35. La adición de un catalizador a una cierta reacción proporciona una ruta alternativa en la cual la energía de activación es 14.7 kJ/mol menor que la de la reacción sin catalizar. ¿Cuál es el factor por el cual se incrementa la constante de velocidad debido a la presencia del catalizador, a una temperatura de 420 K? ¿Cuál es el factor por el cual se incrementa la constante de velocidad de la reacción inversa? (Considere que el factor frecuencia no se ve afectado por el catalizador.)

Resp. 67, el mismo que para la reacción inversa

www.FreeLibros.com

PROCESOS NUCLEARES 21

En la química que se ha manejado hasta ahora, los átomos de los reactivos se reorganizan para formar moléculas de productos, distintas a las de los reactivos. En tales reacciones, los electrones externos de los átomos se pueden transferir por completo, o en parte, de un átomo a otro. Los núcleos de los átomos no cambian.

Existen otras reacciones en las que los núcleos se rompen, y los productos no contienen los mismos elementos que los reactivos. A la química de esas reacciones nucleares se le llama *química nuclear.* La desintegración espontánea de los núcleos individuales se suele acompañar de emisiones de alta energía o de partículas de alta velocidad. Para referirse a esos productos, y a veces las reacciones que los originan, se utiliza el término *radiactividad*. Además, hay otros cambios nucleares debidos a las interacciones de un neutrón o un fotón de alta energía con un núcleo, o por el impacto con una partícula de alta velocidad. Los resultados de esos bombardeos nucleares dependen mucho de la energía que se maneje.

PARTÍCULAS FUNDAMENTALES

Aunque hay partículas que no se usarán aquí, las partículas básicas de la tabla 21-1 se pueden utilizar para definir e ilustrar los conceptos que se presentan. Observe que al protón y al neutrón se les llama *nucleones*. Las masas de la tabla 21-1 se presentan en unidades de masa atómica (u, capítulo 2) y sus cargas se expresan en múltiplos de la carga elemental (1.6022×10^{-19} C, capítulo 19). Observe que el neutrón tiene una masa un poco mayor que el protón. También, se considera que la masa del electrón es 1/1 836 de la de un protón o, si se prefiere, la masa de un protón es 1 836 veces mayor que la de un electrón.

ENERGÍAS DE ENLACE

En general, la masa de un átomo no es igual a la suma de las masas de los protones, neutrones y electrones que lo forman. Si se pudiera imaginar una reacción en la que se combinen protones, neutrones y electrones libres para formar un átomo, se encontraría que la masa del átomo es ligeramente menor que la masa total de las partículas que lo forman (una excepción es ^{1}H, porque sólo hay una parte en el núcleo: el protón). Además, se desprende una cantidad tremenda de energía durante la reacción que produce al átomo. La pérdida de masa equivale exactamente a la energía liberada, de acuerdo con la famosa ecuación de Einstein:

$$E = mc^2 \qquad \text{Energía} = (\text{cambio en la masa}) \times (\text{velocidad de la luz})^2$$

www.FreeLibros.com

Tabla 21-1

Partícula	Símbolo	Masa	Carga
Protón (a *nucleón*)	p, p^+	1.0072765 u (1.673×10^{-24} g)	+1
Neutrón (a *nucleón*)	n, n^0	1.0086649 u (1.675×10^{-24} g)	0
Electrón	e^-, β^-	0.0005486 u (9.109×10^{-28} g)	−1
Positrón	e^+, β^+	0.0005486 u (9.109×10^{-28} g)	+1

La ganancia calculada de energía, equivalente a la pérdida de masa, se llama *energía de enlace* del átomo (o del núcleo, si se considera independientemente de los electrones de las capas). Cuando los cálculos de energía de enlace se hacen con m en kilogramos y c en metros por segundo, el valor de E se expresa en joules. Una unidad más útil de energía en las reacciones nucleares es MeV (capítulo 8). De acuerdo con la ecuación de Einstein,

$$\text{Energía} = \frac{(\text{cambio de masa en u})(1.6605 \times 10^{-27}\ \text{kg/u})(2.998 \times 10^{8}\ \text{m/s})^2}{1.6022 \times 10^{-13}\ \text{J/MeV}}$$

$$\text{Energía} = (931.5\ \text{MeV}) \times (\text{cambio de masa en u})$$

ECUACIONES NUCLEARES

Las ecuaciones nucleares, al igual que las ecuaciones químicas, son un método para rastrear las partículas y la energía que se manejan. Las reglas para balancear las ecuaciones nucleares difieren de las que se han usado para balancear las ecuaciones químicas ordinarias. Son las siguientes:

1. A cada partícula se le asigna un superíndice igual a su número de masa (número de nucleones), A, y un subíndice igual a su número atómico o carga nuclear, Z.
2. Un protón libre es el núcleo de un átomo de hidrógeno, y se le asigna la notación ${}_1^1\text{H}$.
3. A un neutrón libre se le asigna número atómico cero, porque no tiene carga. El número de masa de un neutrón es 1. La notación completa que representa a un neutrón es ${}_0^1n$.
4. A un electrón (e^- o β^-) se le asigna número de masa cero y número atómico −1. Como notación completa para representarlo se usará ${}_{-1}^0e$, cuando el electrón sea parte de un átomo. Se usará ${}_{-1}^0\beta$ o β^- si el electrón es emitido (una partícula beta).
5. A un positrón (e^+ o β^+) se le asigna el número de masa cero y el número atómico +1. La notación completa que representa a un positrón será ${}_{+1}^0\beta$ o β^+, porque el positrón sólo se manejará como partícula emitida en este capítulo (de acuerdo con el punto 4 anterior).
6. Una *partícula alfa* (partícula α) es un núcleo de helio. La notación completa para representar una partícula α es ${}_2^4\text{He}$ o ${}_2^4\alpha$.
7. Un *rayo gamma* (γ) es un fotón de muy alta energía (capítulo 8). Su número de masa es cero y su carga es cero. La notación completa para representar un rayo gamma es ${}_0^0\gamma$.
8. En una ecuación balanceada, la suma de los subíndices (números atómicos), escritos o implícitos, debe ser igual en los dos lados de la ecuación. La suma de los superíndices (números de masa), escritos o implícitos, también debe ser igual en ambos lados de la ecuación. Por ejemplo, la ecuación del primer paso en la desintegración radiactiva del ^{226}Ra es:

$${}_{88}^{226}\text{Ra} \rightarrow {}_{86}^{222}\text{Rn} + {}_2^4\text{He}$$

www.FreeLibros.com

Observe que la carga asociada con el núcleo de helio sin electrones (+2) se puede ignorar, porque al final los electrones se toman del ambiente para completar el átomo.

Muchos procesos nucleares se pueden indicar con una notación abreviada en la que una partícula proyectil ligera y una partícula producto ligera se representan con sus símbolos entre paréntesis. Se ponen entre el núcleo blanco inicial y el núcleo producto final. Los símbolos que se usan son *n, p, d,* α, β^+, β^- y γ, que representan al neutrón, protón, deuterón ($^2_1$H), alfa, electrón, positrón y rayo gamma, respectivamente. Los números atómicos suelen omitirse en esta notación, porque el símbolo de cualquier elemento implica su número atómico. Como ejemplos de las notaciones completa y abreviada se presentan los siguientes:

$$^{14}_{7}\text{N} + {}^{1}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{11}_{6}\text{C} + {}^{4}_{2}\text{He} \qquad {}^{14}\text{N}(p, \alpha)^{11}\text{C}$$

$$^{27}_{13}\text{Al} + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{27}_{12}\text{Mg} + {}^{1}_{1}\text{H} \qquad {}^{27}\text{Al}(n, p)^{27}\text{Mg}$$

$$^{55}_{25}\text{Mn} + {}^{2}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{55}_{26}\text{Fe} + 2{}^{1}_{0}n \qquad {}^{55}\text{Mn}(d, 2n)^{55}\text{Fe}$$

Así como una ecuación química ordinaria es una versión abreviada de la ecuación termoquímica completa que expresa tanto el balance de energía como el de masa, cada ecuación nuclear tiene un término (escrito o implícito) que expresa el balance de energía. Se suele emplear el símbolo Q para indicar la energía neta liberada cuando todas las partículas de reactivos y de productos tienen velocidad cero. Q es la energía equivalente al decremento de masa (ya descrito) que acompaña a la reacción. Q se suele expresar en MeV.

RADIOQUÍMICA

Las propiedades especiales de los *núclidos* (isótopos de un elemento, capítulo 2) los hacen trazadores útiles para poder seguir procesos complejos. La *radioquímica* es la rama de la química que se ocupa de las aplicaciones de la radiactividad a problemas de química, así como del procesamiento químico de las sustancias radiactivas.

Un núclido radiactivo (*radioisótopo*) se convierte espontáneamente en otro núclido mediante uno de los procesos siguientes; a cada definición se le adjunta un ejemplo. Como se mencionó antes, todos los procesos van acompañados por pérdida de masa y liberación de energía.

1. *Desintegración alfa:* Se emite una partícula alfa ($^4_2\alpha$ o $^4_2$He) y el núcleo hijo tiene un número atómico Z dos unidades menor que el original. El número de masa, A, es cuatro unidades menor que el núcleo padre.

$$^{226}_{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\alpha$$

2. *Desintegración beta:* Se emite una partícula beta ($^0_{-1}\beta$), o electrón, el núcleo hijo tiene un valor de Z una unidad mayor que el núcleo padre, y A no cambia.

$$^{31}_{14}\text{Si} \rightarrow {}^{31}_{15}\text{P} + {}^{0}_{-1}\beta$$

3. *Emisión de un positrón:* Se emite un positrón ($^0_{+1}\beta$) y el núcleo hijo tiene un valor de Z una unidad menor que el núcleo padre, sin que cambie A.

$$^{40}_{21}\text{Sc} \rightarrow {}^{40}_{20}\text{Ca} + {}^{0}_{+1}\beta$$

4. *Captura de un electrón:* Un protón captura un electrón (partícula beta). El resultado es el cambio a un neutrón. La captura sucede en la primera capa del protón, la órbita K, y se puede llamar *captura de electrón K*. (*Nota:* En esencia, esto es la inversa de la desintegración beta.)

$$^{7}_{4}\text{Be} + {}^{0}_{-1}\beta \rightarrow {}^{7}_{3}\text{Li}$$

www.FreeLibros.com

Un núcleo radiactivo se desintegra mediante un proceso de primer orden, de tal modo que se aplican las ecuaciones (*20-1*), (*20-2*) y (*20-3*). La estabilidad del núcleo con respecto a la desintegración espontánea se puede indicar con su constante de velocidad de primer orden, k, o con su vida media, $t_{1/2}$.

La radiactividad se mide mediante la observación de las partículas de alta energía que se producen en forma directa o indirecta como resultado del proceso de desintegración. Una unidad adecuada de la radiactividad es el *curie*, Ci, que se define con:

$$1 \text{ Ci} = 3.700 \times 10^{10} \text{ desintegraciones por segundo}$$

La actividad de una muestra, expresada en curies, depende tanto de la cantidad de átomos del radioisótopo (determinada con la masa de la muestra) como de la vida media (constante de velocidad de desintegración). Vea el problema 21.14. Las subunidades son el *milicurie* (mCi), *microcurie* (μCi) y otras.

PROBLEMAS RESUELTOS

21.1. Indique qué cantidad de protones, neutrones y electrones tiene cada uno de los átomos siguientes: *a*) ^{3}He; *b*) ^{12}C; *c*) ^{206}Pb.

a) De acuerdo con la tabla periódica, se ve que el número atómico del helio es 2; debe haber 2 protones. El número de masa es 3, según el dato de la pregunta; debe haber 1 neutrón. La cantidad de electrones es igual que la de protones en un átomo, y aquí es 2. ($2p$, $1n$ y $2e^-$)

b) El número atómico del carbono es 6, y ésa es la cantidad de protones. El número de masa 12 y el número atómico 6 indican la cantidad de neutrones: $12 - 6 = 6$ neutrones. La cantidad de electrones es igual a la cantidad de protones. ($6p$, $6n$ y $6e^-$)

c) El número atómico del plomo es 82, que indica que hay 82 protones y 82 electrones en el átomo. El número de masa es 206, que indica que hay 124 neutrones. ($82p$, $124n$ y $82e^-$)

21.2. Complete las siguientes reacciones nucleares:

a) $^{14}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{17}_{8}\text{O} + ?$ *b*) $^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{12}_{6}\text{C} + ?$

c) $^{9}_{4}\text{Be}\,(p, \alpha\,)?$ *d*) $^{30}_{15}\text{P} \rightarrow {}^{30}_{14}\text{S} + ?$

e) $^{3}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{3}_{2}\text{He} + ?$ *f*) $^{43}_{20}\text{Ca}(\alpha, ?)\, {}^{46}_{21}\text{Sc}$

a) La suma de los subíndices en el lado izquierdo es $7 + 2 = 9$. El subíndice del primer producto del lado derecho es 8. Entonces, el segundo producto en el lado derecho debe tener el subíndice 1 para que quede balanceado.

La suma de los superíndices en el lado izquierdo es $14 + 4 = 18$. El superíndice del primer producto en el lado derecho es 17. Entonces el superíndice del segundo producto debe ser 1.

La partícula que falta en el lado derecho tiene carga nuclear 1 y número de masa 1. La partícula debe ser $^{1}_{1}$H.

b) La carga nuclear de la segunda partícula producto es $(4 + 2) - 6 = 0$. El número de masa de la partícula es $(9 + 4) - 12 = 1$. La notación de la partícula, que debe ser un neutrón, es $^{0}_{1}n$.

c) Los reactivos tienen una carga nuclear combinada igual a 5 y el número de masa 10. Además de la partícula α se formará un producto con carga igual a $5 - 2 = 3$, y con número de masa $10 - 4 = 6$. Es litio, el elemento con número atómico 3. La notación es $^{6}_{3}$Li.

d) La carga nuclear de la segunda partícula es $15 - 14 = 1$. El número de masa es $30 - 30 = 0$. La partícula debe ser un positrón, $^{0}_{+1}\beta$.

e) La carga nuclear de la segunda partícula es $1 - 2 = -1$, mientras que el número de masa es $3 - 3 = 0$. El electrón, $^{0}_{-1}\beta$, es la partícula en cuestión.

f) Los reactivos $^{43}_{20}$Ca y $^{4}_{2}$He tienen una carga nuclear combinada igual a 22 y un número de masa 47. La partícula liberada tendrá una carga igual a $22 - 21 = 1$, y su número de masa será $47 - 46 = 1$. Es un protón y debe representarse con p dentro del paréntesis.

www.FreeLibros.com

21.3. ¿Cuál es la energía total de enlace del ^{12}C y cuál la energía promedio de enlace por nucleón?

Aunque "energía de enlace" es un término que se refiere al núcleo, es mejor usar la masa total del átomo (núclido) en los cálculos, porque es la masa que aparece en las tablas. Si $M(X)$ es la masa atómica del núclido X,

$$M(\text{núcleo}) = M(X) - ZM(e^-) \qquad (1)$$

El núcleo de X está formado por Z protones y $A - Z$ neutrones. Entonces, su energía de enlace, EE es:

$$\text{EE} = \{ZM(p) + (A - Z)M(n)\} - M(\text{núcleo})$$

Se aplica la ecuación (1), tanto al núcleo de X como al protón, que es un núcleo de ^1_1H, y se sustituye en la ecuación (2):

$$\text{EE} = \{Z[M(^1_1\text{H}) - M(e^-)] + (A - Z)M(n)\} - [M(X) - ZM(e^-)]$$
$$\text{EE} = \{ZM(^1_1\text{H}) + (A - Z)M(n)\} - M(X)$$

Entonces se pueden sustituir las masas nucleares por las masas atómicas (de los núclidos) al calcular la energía de enlace. De hecho, las masas totales de los átomos se pueden utilizar en cálculos de diferencia de masas, en todos los tipos de reacciones nucleares que se describieron en este capítulo, excepto los procesos de β^+, donde resulta una aniquilación de la masa de dos electrones (uno β^+ y otro β^-).

Los datos necesarios para ^{12}C se encuentran en las tablas 2-1 y 21-1. Para estos cálculos no se pueden emplear las masas atómicas *promedio* que aparecen en la tabla periódica, porque estos cálculos requieren las masas de los isótopos individuales (^1H, ^{12}C, etcétera).

$$\begin{aligned}
&\text{Masa de 6 átomos de } H^1 = 6 \times 1.00783 && = 6.04698\\
&\text{Masa de 6 neutrones} = 6 \times 10.00866 && = \underline{6.05196}\\
&\text{Masa total de las partículas componentes} && = 12.09894\,\text{u}\\
&\text{Masa de } ^{12}C && = \underline{12.00000}\\
&\text{Masa perdida en la formación de } ^{12}C && = 0.09894\,\text{u}\\
&\text{Energía de enlace} = \left(\frac{931.5\,\text{MeV}}{\text{u}}\right) 0.09894)\text{u} = 92.1\,\text{MeV}
\end{aligned}$$

Como hay 12 nucleones (6 protones y 6 neutrones), la energía de enlace promedio por nucleón es:

$$\frac{92.1\,\text{MeV}}{12} = 7.68\,\text{MeV}$$

21.4. Evalúe Q para la reacción $^7Li(p, n)^7Be$.

El cambio de masa (en u) para la reacción se calcula como sigue:

Reactivos		Productos	
$^7_3$Li	7.01600	^1_0n	1.00866
$^1_1$H	<u>1.00783</u>	$^7_4$Be	<u>7.01693</u>
	8.02383 u		8.02559 u

$$\text{Aumento de masa} = 8.02559 - 8.02383 = 0.00176\,\text{u}$$

Debe consumirse una cantidad neta de energía correspondiente. Esta energía es igual a:

$$(931.5)(0.00176)\,\text{MeV} = 1.64\,\text{MeV} \qquad \text{o} \qquad Q = -1.64\,\text{MeV}$$

Nota: La energía se suministra como energía cinética del proyectil protón y es *parte* de la aceleración necesaria para el protón que suministra el acelerador de partículas.

www.FreeLibros.com

21.5. El valor de Q para la reacción ^{3}He(n, p) es 0.76 MeV. ¿Cuál es la masa del núclido ^{3}He?

La reacción es ${}^3_2\text{He} + {}^0_1n \rightarrow {}^1_1\text{H} + {}^3_1\text{H}$. La masa perdida debe ser 0.76/931.5 = 0.00082 u, y el balance de masa se puede calcular con los átomos completos y las partículas que intervienen.

Reactivos		Productos	
${}^3_2$He	x	${}^1_1$H	1.00783
n	1.00866	${}^3_1$H	3.01605
	$(x + 1.00866)$u		4.02388 u

Ahora el cálculo es: $(x + 1.00866) - 4.02388 = 0.00082$, de donde $x = 3.01604$ u.

21.6. Calcule la energía cinética máxima de la partícula beta emitida por la desintegración radiactiva del ^{6}He. Suponga que la partícula beta tiene energía máxima cuando no hay otra emisión.

El proceso descrito es ${}^6_2\text{He} \rightarrow {}^6_3\text{Li} + {}^0_{-1}\beta$. En el cálculo del cambio de masa sólo se requieren las masas atómicas de los elementos, porque si se suman dos electrones en cada lado, se tendría un átomo completo de helio en el lado izquierdo y un átomo completo de litio en el lado derecho.

$$\text{Masa de } {}^6\text{He} = 6.01889$$

$$\text{Masa de } {}^6\text{LI} = \underline{6.01512}$$

$$\text{Masa perdida} = 0.00377\,\text{u}$$

$$\text{Energía equivalente} = (9.31.5)(0.00377) = 3.51\,\text{MeV}$$

La energía cinética máxima de la partícula β^- es 3.51 MeV.

21.7. La desintegración de ^{13}N genera la emisión de positrón. La energía cinética máxima del β^+ es 1.20 MeV. ¿Cuál es la masa del núclido ^{13}N?

La reacción es ${}^{13}_7\text{N} \rightarrow {}^{13}_6\text{C} + {}^0_{+1}\beta$. Es un proceso, ya mencionado en el problema 21.3, en el que una simple diferencia de masas atómicas de átomos completos *no* es lo que se desea, porque no se está sumando la misma partícula en ambos lados, y no se puede hacer. El cálculo de la diferencia de masas es:

$$\begin{aligned}\text{Diferencia de masas} &= [M(\text{núcleo de } {}^{13}\text{N}] - [M(\text{núcleo de } {}^{13}\text{C}] - M(e^-)\\ &= [M({}^{13}\text{N}) - 7M(e^-)] - [M({}^{13}\text{C}) - 6M(e^-)] - M(e^-)\\ &= M({}^{13}\text{N}) - M({}^{13}\text{C}) - 2M(e^-) = M({}^{13}\text{N}) - 13.00335 - 2(0.00055)\\ &= M({}^{13}\text{N}) - 13.00445\end{aligned}$$

Esta ecuación debe ser igual a la masa equivalente a la energía cinética máxima del β^+.

$$\frac{1.20\,\text{MeV}}{931.5\,\text{MeV/u}} = 0.00129\,\text{u}$$

Entonces,

$$0.00129 = M({}^{13}\text{N}) - 13.00445 \qquad \text{o} \qquad M({}^{13}\text{N}) = 13.00574\,\text{u}$$

21.8. Dos núclidos tienen número de masa 7: ^{7}Li y ^{7}Be. ¿Cuál de los dos es más estable? ¿Cómo se desintegra el núclido menos estable y se forma el más estable?

La tabla 2-1 muestra que el ^{7}Be tiene mayor masa que el ^{7}Li. Eso indica que el ${}^7_4$Be puede desintegrarse de manera espontánea y formar ${}^7_3$Li, no la reacción contraria. Hay dos clases de procesos de desintegración en los que Z disminuye una unidad sin que cambie el número de masa A: las emisiones β^- y la captura de un electrón. Esos dos procesos tienen distintos requisitos de balance de masa.

www.FreeLibros.com

Suponga que el proceso es emisión beta.

$$^{7}_{4}\text{Be} \rightarrow {}^{0}_{+1}\beta + {}^{7}_{3}\text{Li}$$

Se demostró en el problema 21.7 (tercer renglón de la ecuación de diferencia de masas) que la emisión de un positrón puede presentarse (Q es + y la reacción es espontánea) sólo si la masa del *núclido* de la especie padre es mayor que la masa del *núclido* del producto por al menos el doble de la masa en reposo del electrón, $2(0.00055) = 0.00110$ u. En el caso presente, la diferencia real de masas entre los núclidos padre e hijo es $7.01693 - 7.01600 = 0.00093$ u. Se puede ver que en este caso no es posible la emisión de un positrón. Eso quiere decir que el ^{7}Be debe presentar la captura de un electrón.

Observe que sólo se ha indicado que el ^{7}Be *debería* desintegrarse para formar ^{7}Li por captura de un electrón. No se ha dicho nada acerca de la velocidad del proceso. Con *mediciones* se ve que la vida media es de 53 días.

21.9. Se propone como combustible nuclear potencial el hidruro de litio, LiH, formado por dos isótopos, ^{6}Li y ^{2}H. La reacción propuesta es:

$$^{6}_{3}\text{Li} + {}^{2}_{1}\text{H} \rightarrow 2\,{}^{4}_{2}\text{He}$$

Calcule la producción esperada de potencia, en megawatts, relacionada con el consumo de 1.00 g de ^{6}Li^{2}H por día, suponiendo 100% de eficiencia.

Primero se calcula el cambio de masa para la reacción.

Masa del $^{6}_{3}$Li	= 6.01512	
Masa del $^{2}_{1}$H	= 2.01410	
Masa total de los reactivos	= 8.02922	
Masa de los productos	= 8.00520	[2(4.00260)]
Pérdida de masa	= 0.02402 u	[8.02922 − 8.00520]

$$\text{Energía por suceso atómico} = (0.02402\,\text{u})(931.5 \times 10^{6}\,\text{eV/u})(1.6022 \times 10^{-12}\,\text{J/eV})$$

$$= 3.584 \times 10^{-12}\,\text{J}$$

$$\text{Energía por mol de LiH} = (3.584 \times 10^{-12}\,\text{J})(6.02 \times 10^{23}\,\text{mol}^{-1}) = 2.16 \times 10^{12}\,\text{J/mol}$$

$$\text{Potencia producida} = \frac{[(2.16 \times 10^{12}\,\text{J/mol})/(8.03\,\text{g/mol})](1.00\,\text{g/d})}{(24\,\text{h/d})(3.6 \times 10^{3}\,\text{s/h})} = 3.11 \times 10^{6}\,\text{W}$$

$$= 3.11\,\text{MW}$$

21.10. Se determina que la desintegración radiactiva del 90% de ^{18}F ocurre en 366 min. ¿Cuál es su vida media calculada?

La constante de velocidad para la desintegración se puede determinar con la ecuación (*20-2*). Noventa por ciento de desintegración corresponde a 10%, o 0.10, de supervivencia. Para trabajar con la desintegración radiactiva, se utiliza la población total del elemento radiactivo en lugar de su concentración. (Recuerde que en las reacciones de primer orden, la constante de velocidad y la vida media son independientes de las unidades de concentración.)

$$k = -\frac{2.303 \log \frac{N}{N_0}}{t} = -\frac{2.303 \log 0.10}{366\,\text{min}} = 6.29 \times 10^{-3}\,\text{min}^{-1}$$

Entonces, la vida media se puede calcular con la ecuación (*20-3*):

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{6.29 \times 10^{-3}\,\text{min}^{-1}} = 110\,\text{min}$$

www.FreeLibros.com

21.11. Se analizó un trozo de la venda de lino que envolvía una momia egipcia y resultó que su actividad de ^{14}C es 8.1 cuentas (desintegraciones) por minuto por cada gramo de carbono. Estime la edad de la momia.

La vida media del ^{14}C es 5 730 años. Generalmente se supone que al menos durante los últimos 30 000 años, el contenido de ^{14}C en el carbono atmosférico (como CO_2) ha sido más o menos constante. Las plantas vivas, que obtuvieron su carbono del aire, por fotosíntesis, han tenido una actividad constante durante este periodo, cuyo valor es 15.3 cuentas por minuto, por gramo de carbono.

Después de cosechado el lino, ya no hubo absorción de ^{14}C atmosférico. Desde ese momento la radiactividad disminuyó con una supuesta velocidad constante. Se emplea la ecuación (*20-3*) y después la (*20-2*) para calcular el tiempo t para que la actividad decaiga hasta su valor actual.

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5\,730 \text{ años}} = 1.209 \times 10^{-4} \text{ años}^{-1}$$

Entonces, en lugar de la relación de concentraciones $[A]/[A_0]$, se usa la relación de las cantidades de átomos N/N_0, o de moles, o de masas del elemento radiactivo. La cantidad del elemento radiactivo que se tiene en el laboratorio es excesivamente pequeña; una muestra característica sólo se puede medir por su actividad. Como su actividad es proporcional a su población, la relación observada de actividades, A/A_0, se puede usar en lugar de la relación de cantidad de átomos, N/N_0.

$$t = \frac{-2.303}{k}\log\left(\frac{A}{A_0}\right) = \frac{-2.303}{1.209 \times 10^{-4} \text{ años}^{-1}}\log\left(\frac{8.1}{15.3}\right) = \frac{(-2.303)(-0.276)}{1.209 \times 10^{-4} \text{ años}^{-1}} = 5\,260 \text{ años}$$

21.12. Se analizó una muestra de uraninita, un mineral de uranio, y contenía 0.214 g de plomo por cada gramo de uranio. Suponga que todo el plomo se produjo en la desintegración radiactiva del uranio, desde que se formó la uraninita. También, suponga que se pueden descartar todos los isótopos del uranio que no sean ^{238}U. Estime la fecha de formación del mineral en la corteza terrestre. La vida media del ^{238}U es 4.5×10^9 años.

El decaimiento radiactivo del ^{238}U produce, después de 14 pasos, el isótopo estable de plomo ^{206}Pb. El primero de esos pasos consiste en la desintegración α del ^{238}U (vida media 4.5×10^9 años), que es 10^4 veces más lenta (en términos de vida media) que cualquiera de los pasos siguientes. El resultado es que el tiempo necesario para el primer paso consume, en esencia, todo el tiempo necesario para el proceso completo de 10 pasos.

En una muestra que contiene 1 g de U hay:

$$\frac{0.214 \text{ g Pb}}{206 \text{ g/mol}} = 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol Pb} \qquad \text{y} \qquad \frac{1.000 \text{ g U}}{238 \text{ g/mol}} = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol de U}$$

Si cada átomo de plomo en el mineral actual es el producto de un átomo de uranio que existió en el momento de la formación del mineral, entonces la cantidad original de moles de uranio en la muestra habría sido:

$$(1.04 + 4.20) \times 10^{-3} = 5.24 \times 10^{-3}$$

Entonces, la fracción restante es:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{4.20 \times 10^{-3}}{5.24 \times 10^{-3}} = 0.802$$

Si t es el tiempo transcurrido desde la formación del mineral hasta el presente, entonces:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{4.5 \times 10^9 \text{ años}} = 1.54 \times 10^{-10} \text{ años}$$

$$t = -\frac{2.303 \log\left(\frac{N}{N_0}\right)}{k} = \frac{-2.303 \log(0.802)}{1.54 \times 10^{-10} \text{ años}^{-1}} = 1.4 \times 10^9 \text{ años}$$

21.13. Se tuvo que mezclar una muestra de $^{14}CO_2$ con CO_2 ordinario (que contiene ^{12}C) en un experimento de trazadores biológicos. Para que 10 cm^3 (en condiciones normales) del gas diluido tenga 10^4 desintegraciones por minuto, ¿cuántos microcuries de carbono radiactivo se necesitan para preparar 60 L del gas diluido?

$$\text{Actividad total} = \frac{10^4 \text{ desint/min}}{10 \text{ cm}^3} \times \frac{(60 \text{ L})(10^3 \text{ cm}^3/\text{L})}{60 \text{ s/min}}$$

$$\text{Actividad total} = (10^6 \text{ desint/s})\left(\frac{1 \text{ Ci}}{3.7 \times 10^{10} \text{ desint/s}}\right)\left(\frac{10^6 \,\mu\text{Ci}}{1 \text{ Ci}}\right) = 27 \,\mu\text{Ci}$$

www.FreeLibros.com

21.14. La vida media del ^{40}K es 1.25×10^9 años. ¿Qué masa de este núclido tiene una actividad de 1 μCi?

Primero se calculará la constante de velocidad, expresándola en s^{-1}.

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{(1.25 \times 10^9 \text{ años})(365 \text{ d/años})(24 \text{ h/d})(3.6 \times 10^3 \text{ s/h})} = 1.76 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$$

La velocidad de desintegración es una velocidad instantánea medida en condiciones de concentración constante (es decir, de población) de átomos de ^{40}K. La forma de la ecuación de velocidad es la que se empleó en el capítulo 20, con el valor numérico de la velocidad tomado de la definición del curie.

$$\begin{aligned}\text{Velocidad} = -\frac{\Delta N}{\Delta t} = kN &= (3.70 \times 10^{10} \text{ desint} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Ci}^{-1})(10^{-6} \text{ Ci} \cdot \mu\text{Ci}^{-1}) \\ &= 3.70 \times 10^4 \text{ desint} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{Ci}^{-1}\end{aligned}$$

Se divide la velocidad que se busca entre la constante de velocidad y se obtiene la cantidad total de átomos necesarios para producir la velocidad mencionada.

$$N = \frac{\text{velocidad}}{k} = \frac{3.70 \times 10^4 \text{ átomos} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \mu\text{Ci}^{-1}}{1.76 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}} = 2.10 \times 10^{21} \text{ átomos} \cdot \mu\text{Ci}^{-1}$$

y la masa correspondiente es

$$\frac{(2.10 \times 10^{21} \text{ átomos} \cdot \mu\text{Ci}^{-1})(40 \text{ g } ^{40}\text{K/mol})}{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}} = 0.140 \text{ g } ^{40}\text{K}/\mu\text{Ci}$$

21.15. El radioisótopo ^{237}Ac tiene 21.8 años de vida media. Su desintegración sigue dos rutas paralelas: una que foma ^{227}Th y la otra ^{223}Fr. Los rendimientos porcentuales de esos dos núclidos hijos son 1.4 y 98.6%, respectivamente. ¿Cuál es la constante de velocidad, en años^{-1}, para cada una de las rutas?

La constante de velocidad para la desintegración del Ac, k_{Ac}, se calcula con la vida media:

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{21.8 \text{ años}} = 3.18 \times 10^{-2} \text{ años}^{-1}$$

La constante total de velocidad, para un conjunto de reacciones paralelas de primer orden, debe ser igual a la suma de las constantes de velocidad individuales.

$$k_{Ac} = k_{Ac(Th)} + k_{Ac(Fr)}$$

El rendimiento fraccionario para los procesos es igual a la relación de la constante de velocidad para ese proceso entre la constante total de velocidad.

$$k_{Ac(Th)} = (\text{rendimiento fraccionario de Th}) \times k_{Ac} = (0.014)(3.18 \times 10^{-2} \text{ años}^{-1}) = 4.5 \times 10^{-4} \text{ años}^{-1}$$

$$k_{Ac(Fr)} = (\text{rendimiento fraccionario de Fr}) \times k_{Ac} = (0.986)(3.18 \times 10^{-2} \text{ años}^{-1}) = 3.14 \times 10^{-2} \text{ años}^{-1}$$

PROBLEMAS SUPLEMENTARIOS

21.16. Determine la cantidad de protones, neutrones y electrones en cada uno de los átomos siguientes: *a*) ^{70}Ge; *b*) ^{72}Ge; *c*) ^{9}Be; *d*) ^{235}U.

Resp. *a*) 32 *p*, 38 *n*, 32 e^-; *b*) 32 *p*, 40 *n*, 32 e^-;
c) 4 *p*, 5 *n*, 4 e^-; *d*) 92 *p*, 143 *n*, 92 e^-

21.17. Escriba los símbolos nucleares completos del isótopo más común (por el número de masa) de sodio, fósforo y yodo.

Resp. $^{23}_{11}$Na; $^{31}_{15}$P; $^{127}_{53}$I

www.FreeLibros.com

21.18. El ^{238}U emite una partícula alfa, y el núcleo pesado residual se llama UX_1. El UX_1 también es radiactivo y emite una partícula beta; a su núcleo residual se le llama UX_2. Determine los números atómico y de masa de: *a*) UX_1 y *b*) UX_2.

Resp. *a*) 90 234; *b*) 91 234

21.19. El $^{239}_{93}$Np emite una β^- y el núcleo pesado residual también es radiactivo y su proceso de desintegración radiactiva origina ^{235}U. ¿Qué partícula pequeña se emite al mismo tiempo que se forma ^{235}U?

Resp. Partícula α

21.20. Complete las ecuaciones siguientes:

$$a)\ {}^{23}_{11}\text{Na} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{26}_{12}\text{Mg} + ? \qquad b)\ {}^{64}_{29}\text{Cu} \rightarrow {}^{0}_{+1}\beta + ?$$
$$c)\ {}^{106}\text{Ag} \rightarrow {}^{106}\text{Cd} + ? \qquad d)\ {}^{10}_{5}\text{B} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{13}_{7}\text{N} + ?$$

Resp. *a*) $^{1}_{1}$H; *b*) $^{64}_{28}$Ni; *c*) $^{0}_{-1}\beta$; *d*) $^{0}_{1}n$

21.21. Complete las ecuaciones siguientes:

a) ^{24}Mg(d, α)? *b*) ^{26}Mg(d, p)? *c*) ^{40}Ar(α, p)? *d*) ^{12}C(d, n)?
e) ^{130}Te$(d, 2n)$? *f*) ^{55}Mn(n, γ)? *g*) ^{59}Co(n, α)?

Resp. *a*) ^{22}Na; *b*) ^{27}Mg; *c*) ^{43}K; *d*) ^{13}N; *e*) ^{130}I; *f*) ^{56}Mn; *g*) ^{56}Mn

21.22. Si un núclido de un elemento del grupo IA (metales alcalinos) de la tabla periódica sufre desintegración radiactiva emitiendo positrones, ¿cuál es la naturaleza química del elemento que resulta?

Resp. Elemento de grupo VIIIA (llamado también gas inerte o gas noble)

21.23. Un elemento alcalinotérreo es radiactivo. Ese elemento y sus elementos hijo se desintegran emitiendo 3 partículas alfa de manera sucesiva. ¿En qué grupo debe estar el elemento final?

Resp. Grupo IVA

21.24. Un reactor nuclear aprovecha la energía de la fisión inducida por neutrones (ruptura del átomo cuando lo golpea un neutrón), generalmente del ^{235}U. La ruptura no es simétrica y resulta un par de productos diferentes. Determine el producto de fisión que falta en los dos ejemplos siguientes:

a) $n + {}^{235}\text{U} \rightarrow 4n + {}^{139}\text{Cs} + ?$ *b*) $n + {}^{235}\text{U} \rightarrow 5n + {}^{135}\text{I} + ?$

Resp. *a*) ^{93}Rb; *b*) ^{96}Y

21.15. En el problema anterior observe qué tan mayor fue el número de masa A del producto de fisión, comparado con la masa atómica promedio del elemento estable. Todo se desintegrará por emisión beta (e^-) para llegar a una relación más normal de A a Z. Escriba las reacciones de desintegración de los cuatro productos de la fisión anteriores.

Resp. $^{139}\text{Cs} \rightarrow \beta^- + {}^{139}\text{Ba}$ $^{93}\text{Rb} \rightarrow \beta^- + {}^{93}\text{Sr}$ $^{135}\text{I} \rightarrow \beta^- + {}^{135}\text{Xe}$ $^{96}\text{Y} \rightarrow \beta^- + {}^{96}\text{Zr}$

21.26. Suponga que un átomo de ^{235}U, después de absorber un neutrón lento, sufre la fisión y forma un átomo de ^{139}Xe y uno de ^{94}Sr. ¿Qué otras partículas y cuántas de ellas se forman?

Resp. 2 neutrones

21.27. ¿Cuál es el más inestable de los siguientes pares: *a*) ^{16}C o ^{16}N; *b*) ^{18}F o ^{18}Ne? También indique qué clase de proceso es más probable que sufra el núcleo más inestable para convertirse en los otros núcleos.

Resp. *a*) ^{16}C, desintegración β^-; *b*) ^{18}Ne, tanto la desintegración β^+ como la captura de un electrón son posibilidades con base en los datos disponibles.

21.28. Uno de los núcleos más estables es ^{55}Mn. Su masa es 54.938 u. Determine su energía total de enlace y la energía promedio de enlace por nucleón.

Resp. 483 MeV, 8.78 MeV por nucleón

21.29. ¿Cuánta energía se libera durante cada una de las reacciones siguientes de fusión?

a) $^{1}_{1}\text{H} + {}^{7}_{3}\text{Li} \rightarrow 2{}^{4}_{2}\text{He}$ *b*) $^{3}_{1}\text{H} + {}^{2}_{1}\text{H} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{1}_{0}n$

Resp. *a*) 17.4 MeV; *b*) 17.6 MeV

www.FreeLibros.com

21.30. Si la energía liberada en la reacción *a*) del problema anterior se divide por igual entre las dos partículas alfa, ¿cuál es la velocidad de ellas?

Resp. 2.0×10^7 m/s

21.31. Se cree que el ^{14}C se origina en la atmósfera superior por un proceso (n, p) del ^{14}N. ¿Cuál es el valor de Q para esta reacción?

Resp. 0.62 MeV

21.32. En la reacción $^{32}S(n, \gamma)^{33}S$ con neutrones lentos, el rayo γ que se produce tiene una energía de 8.65 MeV. ¿Cuál es la masa del núclido ^{33}S?

Resp. 32.97146 u

21.33. Si las partículas β^+ y β^- se aniquilan entre sí, y sus masas en reposo se convierten en dos rayos γ de igual energía, ¿cuál es la energía de cada γ en MeV?

Resp. 0.51 MeV

21.34. Para la combustión de un mol de etileno en oxígeno, $\Delta E = -1.4 \times 10^3$ kJ. ¿Cuál sería la pérdida de masa (en u) que acompaña la oxidación de una molécula de etileno?

Resp. 1.6×10^{-8} u. (Este valor es tan pequeño en comparación con la masa molecular, que el cambio de masa no se toma en cuenta, como sucede en todas las reacciones químicas.)

21.35. Se cree que la energía solar se origina en una serie de reacciones nucleares, cuyo resultado total es la transformación de cuatro átomos de hidrógeno en un átomo de helio. ¿Cuánta energía se libera en la formación de un átomo de helio? (*Sugerencia:* Incluya la energía de aniquilación de los dos positrones que se forman en la reacción nuclear, con dos electrones.)

Resp. 26.8 MeV

21.36. Se ha propuesto la reacción de fusión nuclear $2\,^2H \rightarrow {}^3H + {}^1H +$ energía, para producir la energía necesaria para generar electricidad en escala industrial. Si la capacidad debe ser 50 MW y se utiliza la energía de esta reacción con un 30% de eficiencia, ¿cuántos gramos de deuterio como combustible se necesitan por día?

Resp. 149 g/día

21.37. Se observa que una sustancia radioquímica pura se desintegra a una velocidad de 4 280 cuentas por minuto, a la 1:35 PM. A las 4:55 PM del mismo día, la velocidad de desintegración de la misma muestra sólo era de 1 070 cuentas por minuto. La velocidad de desintegración es proporcional a la cantidad de átomos radiactivos en la muestra. ¿Cuál es la vida media de la sustancia?

Resp. 100 minutos

21.38. Se ha desarrollado una batería atómica para relojes de bolsillo, que usa las partículas beta de ^{147}Pm como fuente primaria de energía. La vida media del ^{147}Pm es 2.62 años. ¿Cuánto tardará la velocidad de emisión beta de la batería en reducirse al 10% de su valor inicial?

Resp. 8.7 años

21.39. Un conjunto de anillos de pistón, que pesa 120 g, se irradió con neutrones en un reactor nuclear. Parte del cobalto presente en el acero se convirtió en ^{60}Co, radioisótopo con la vida media suficiente (5.3 años) como para que no haya pérdida de masa durante la investigación. La irradiación continuó hasta que la actividad total del ^{60}Co era 360 mCi. Los anillos se insertaron en un motor de un automóvil que trabajó durante 24 horas en condiciones medias, y después se encontró 0.27 μCi de actividad de ^{60}Co en el filtro de aceite. Calcule la velocidad de desgaste de los anillos de pistón, en mg/año, suponiendo que todo el metal erosionado fue capturado por el filtro.

Resp. 33 mg/año

21.40. Se cree que una muestra de carbón vegetal, tomada de una fogata en un sitio arqueológico se formó cuando los primeros pobladores del lugar quemaron madera para cocinar. Una muestra de 100 mg de carbono puro de ese carbón vegetal, encontrado en 1979, tuvo una velocidad de desintegración de 0.25 cuentas por minuto. ¿Cuántos milenios (1 000 años) hace que creció el árbol que fue quemado y produjo el carbón vegetal? (Ocupe los datos del problema 21.11.)

Resp. Hace 15 milenios

21.41. Todos los minerales de rubidio natural contienen ^{87}Sr, producto la desintegración beta del ^{87}Rb. En el rubidio natural, 278 de cada 1 000 átomos son de ^{87}Rb. Se analizó un mineral con 0.85% de rubidio y se encontró que contenía 0.0089% de

www.FreeLibros.com

estroncio. Suponiendo que todo el estroncio se originó por la desintegración radiactiva del ^{87}Rb estime la edad del mineral. La vida media del ^{87}Rb es 4.9×10^{10} años.

Resp. 2.6×10^9 años

21.42. Se cree que los elementos transuránicos (después del número atómico 92) no existían en la naturaleza por sus vidas medias relativamente cortas. En un mineral natural se encontró ^{244}Pu. La vida media del ^{244}Pu es 8.0×10^7 años. Si tal elemento es más estable que cualquiera de sus predecesores radiactivos y no se produjo en este mineral en cantidades apreciables desde que se formó dicho mineral, ¿qué fracción del contenido original de ^{244}Pu estaría presente todavía? Suponga que la antigüedad del mineral es 5×10^9 años.

Resp. 10^{-19}

21.43. Antes del empleo de las armas nucleares, la actividad específica del ^{14}C en los carbonatos marinos solubles se determinó como 16 desintegraciones por minuto por gramo de C. Se ha estimado que la cantidad de carbono en esos carbonatos es 4.5×10^{16} kg. ¿Cuántos megacuries de ^{14}C contenían los carbonatos en los océanos?

Resp. 320 MCi

21.44. Vea los problemas 21.13 y 21.11. Calcule la masa de ^{14}C puro necesario para suministrar 17 μCi de actividad beta. (*Nota*: Considere el procedimiento para resolver el problema 21.14.)

Resp. 3.1×10^{-6} g

21.45. Si el límite de un sistema de detección es 0.002 desintegraciones por segundo con una muestra de 1 g, ¿cuál sería la vida media máxima que podría detectar este sistema de conteo con una muestra de 1 g de un núclido cuyo número de masa aproximado es 200?

Resp. 3×10^{16} años

21.46. La actividad de 30 μg de ^{247}Cm es 1.8 nCi. Calcule la constante de velocidad de desintegración y la vida media del ^{247}Cm.

Resp. 9.1×10^{-15} s^{-1}, 2.4×10^7 años

21.47. ¿Cuánto calor, por hora, se produciría en una fuente de ^{14}C de 1 Ci, si se pudiera aprovechar toda la energía del decaimiento β^-?

Resp. 3 J/h

21.48. El ^{32}P tiene una vida media de 14.3 días y emite una partícula energética β^-; eso lo hace útil para estudios de nutrición en plantas y animales. Una muestra de ^{32}P con 0.01 μCi, en forma de un fosfato soluble, se adicionó a un baño hidropónico que alimentaba a una plántula de jitomate. Exactamente tres semanas después se lavó toda la planta, se secó y se molió en una licuadora. La décima parte de la preparación se colocó en un contador de actividad total. En un periodo de 1.00 min, se registró un promedio de 625 cuentas por minuto. ¿Con qué eficiencia utilizó la planta de jitomate al fósforo?

Resp. 78% de eficiencia

21.49. Se tenía una disolución que contenía varias sales de sodio y se quería determinar el contenido total de sodio. Se agregó una cantidad de HCl, que se creyó en exceso respecto a los equivalentes de ion sodio. Después se agregó 0.4229 g de NaCl puro, con un total de 22 110 cuentas por minuto de actividad de ^{22}Na. (El ^{22}Na emite positrones; su vida media es 2.6 años.) Se mezcló completamente la disolución y se evaporó hasta recolectar cristales de NaCl. Los cristales se separaron por filtración y se recristalizaron varias veces, hasta aislar una pequeña cantidad de NaCl puro. La muestra de NaCl así obtenida tuvo una actividad de 483 cuentas/min por gramo. ¿Cuál es la cantidad de iones de sodio en la disolución original?

Resp. 17.8 g

www.FreeLibros.com

EXPONENTES

APÉNDICE A

A. A continuación se muestra una lista parcial de las potencias de 10.

$$10^0 = 1 \qquad 10^{-1} = \frac{1}{10} = 0.1$$

$$10^1 = 10$$

$$10^2 = 10 \times 10 = 100 \qquad 10^{-2} = \frac{1}{10^2} = \frac{1}{100} = 0.01$$

$$10^3 = 10 \times 10 \times 10 = 1\,000$$

$$10^4 = 10 \times 10 \times 10 \times 10 = 10\,000 \qquad 10^{-3} = \frac{1}{10^3} = \frac{1}{1\,000} = 0.001$$

$$10^5 = 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 = 100\,000$$

$$10^6 = 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 \times 10 = 1\,000\,000 \qquad 10^{-4} = \frac{1}{10^4} = \frac{1}{10\,000} = 0.000\,1$$

En la expresión 10^5, la *base* es 10 y el *exponente* es 5.

B. En la multiplicación se suman los exponentes de bases iguales.

(1) $a^3 \times a^5 = a^{3+5} = a^8$

(2) $10^2 \times 10^3 = 10^{2+3} = 10^5$

(3) $10 \times 10 = 10^{1+1} = 10^2$

(4) $10^7 \times 10^{-3} = 10^{7-3} = 10^4$

(5) $(4 \times 10^4)(2 \times 10^{-6}) = 8 + 10^{4-6} = 8 \times 10^{-2}$

(6) $(2 \times 10^5)(3 \times 10^{-2}) = 6 \times 10^{5-2} = 6 \times 10^3$

C. En la división se restan los exponentes de bases iguales.

(1) $\dfrac{a^5}{a^3} = a^{5-3} = a^2$

(2) $\dfrac{10^2}{10^5} = 10^{2-5} = 10^{-3}$

(3) $\dfrac{8 \times 10^2}{2 \times 10^{-6}} = \dfrac{8}{2} \times 10^{2+6} = 4 \times 10^8$

(4) $\dfrac{5.6 \times 10^{-2}}{1.6 \times 10^4} = \dfrac{5.6}{1.6} \times 10^{-2-4} = 3.5 \times 10^{-6}$

D. Todo número se puede expresar como potencia entera de 10, o como el producto de dos números, uno de los cuales es una potencia entera de 10. Por ejemplo, $300 = 3 \times 10^2$.

(1) $22\,400 = 2.24 \times 10^4$

(2) $7\,200\,000 = 7.2 \times 10^6$

(3) $454 = 4.54 \times 10^2$

(4) $0.454 = 4.54 \times 10^{-1}$

(5) $0.045\,4 = 4.54 \times 10^{-2}$

(6) $0.000\,06 = 6 \times 10^{-5}$

(7) $0.003\,06 = 3.06 \times 10^{-3}$

(8) $0.000\,000\,5 = 5 \times 10^{-7}$

www.FreeLibros.com

Mover el punto decimal un lugar hacia la derecha equivale a multiplicar al número por 10; mover el punto decimal dos lugares hacia la derecha equivale a multiplicarlo por 100, y así sucesivamente. Siempre que el punto decimal se recorre n lugares a la derecha, se puede compensar la operación *dividiendo* al mismo tiempo entre 10^n; el valor del número quedará sin cambio. Así,

$$0.032\,5 = \frac{3.25}{10^2} = 3.25 \times 10^{-2}$$

Mover el punto decimal un lugar hacia la izquierda equivale a dividir el número entre 10. Siempre que el punto decimal se corre n lugares hacia la izquierda se puede compensar *multiplicando* al mismo tiempo por 10^n; el valor del número quedará sin cambio. Por ejemplo,

$$7\,296 = 72.96 \times 10^2 = 7.296 \times 10^3$$

E. Una expresión con un exponente cero es igual a 1.

(1) $a^0 = 1$ **(2)** $10^0 = 1$ **(3)** $(3 \times 10)^0 = 1$ **(4)** $7 \times 10^0 = 7$ **(5)** $8.2 \times 10^0 = 8.2$

F. Se puede pasar un factor del numerador al denominador de una fracción, o viceversa, cambiando el signo del exponente.

(1) $10^{-4} = \dfrac{1}{10^4}$ **(2)** $5 \times 10^{-3} = \dfrac{5}{10^3}$ **(3)** $\dfrac{7}{10^{-2}} = 7 \times 10^2$ **(4)** $-5a^{-2} = -\dfrac{5}{a^2}$

G. El significado del exponente fraccionario se ilustra con los siguientes ejemplos:

(1) $10^{2/3} = \sqrt[3]{10^2}$ **(2)** $10^{3/2} = \sqrt{10^3}$ **(3)** $10^{1/2} = \sqrt{10}$ **(4)** $4^{3/2} = \sqrt{4^3} = \sqrt{64} = 8$

H. **(1)** $(10^3)^2 = 10^{3\times2} = 10^6$ **(2)** $(10^{-2})^3 = 10^{-2\times3} = 10^{-6}$ **(3)** $(a^3)^{-2} = a^{-6}$

I. Para obtener la raíz cuadrada de una potencia de 10 se divide el exponente entre 2. Si el exponente es un número impar, debe aumentarse o disminuirse en 1 y ajustarse el coeficiente en forma adecuada. Para sacar la raíz cúbica de una potencia de 10, se ajusta el exponente para que sea divisible entre 3 y a continuación se divide el exponente entre 3. Los coeficientes se manejan en forma independiente.

(1) $\sqrt{90\,000} = \sqrt{9 \times 10^4} = \sqrt{9} \times \sqrt{10^4} = 3 \times 10^2$ o 300

(2) $\sqrt{3.6 \times 10^3} = \sqrt{36 \times 10^2} = \sqrt{36} \times \sqrt{10^2} = 6 \times 10^1$ o 60

(3) $\sqrt{4.9 \times 10^{-5}} = \sqrt{49 \times 10^{-6}} = \sqrt{49} \times \sqrt{10^{-6}} = 7 \times 10^{-3}$ o 0.007

(4) $\sqrt[3]{8 \times 10^9} = \sqrt[3]{8} \times \sqrt[3]{10^9} = 2 \times 10^3$ o 2 000

(5) $\sqrt[3]{1.25 \times 10^5} = \sqrt[3]{125 \times 10^3} = \sqrt[3]{125} \times \sqrt[3]{10^3} = 5 \times 10$ o 50

J. Multiplicación y división de números expresados como potencias de 10:

(1) $8\,000 \times 2\,500 = (8 \times 10^3)(2.5 \times 10^3) = 20 \times 10^6 = 2 \times 10^7$ o 20 000 000

(2) $\dfrac{48\,000\,000}{1\,200} = \dfrac{48 \times 10^6}{12 \times 10^2} = 4 \times 10^{6-2} = 4 \times 10^4$ o 40 000

(3) $\dfrac{0.007\,8}{120} = \dfrac{7.8 \times 10^{-3}}{1.2 \times 10^2} = 6.5 \times 10^{-5}$ o 0.000 065

(4) $(4 \times 10^{-3})(5 \times 10^4)^2 = (4 \times 10^{-3})(5^2 \times 10^8) = 4 \times 5^2 \times 10^{-3+8} = 100 \times 10^5 = 1 \times 10^7$

(5) $$\frac{(6\,000\,000)(0.000\,04)^2}{(800)^2(0.000\,2)^3} = \frac{(6 \times 10^6)(4 \times 10^{-5})^4}{(8 \times 10^2)^2(2 \times 10^{-4})^3} = \frac{6 \times 4^4}{8^2 \times 2^3} \times \frac{10^6 \times 10^{-20}}{10^4 \times 10^{-12}}$$
$$= \frac{6 \times 256}{64 \times 8} \times \frac{10^{6-20}}{10^{4-12}} = 3 \times \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 3 \times 10^{-6}$$

www.FreeLibros.com

(6) $(\sqrt{4.0 \times 10^{-6}})(\sqrt{8.1 \times 10^{3}})(\sqrt{1.001\,6}) = (\sqrt{4.0 \times 10^{-6}})(\sqrt{81 \times 10^{2}})(\sqrt{16 \times 10^{-4}})$
$= (2 \times 10^{-3})(9 \times 10^{1})(4 \times 10^{-2})$
$= 72 \times 10^{-4} = 7.2 \times 10^{-3}$ o $0.007\,2$

(7) $(\sqrt[3]{6.4 \times 10^{-2}})(\sqrt[3]{27\,000})(\sqrt[3]{2.16 \times 10^{-4}}) = (\sqrt[3]{64 \times 10^{-3}})(\sqrt[3]{27 \times 10^{3}})(\sqrt[3]{216 \times 10^{-6}})$
$= (4 \times 10^{-1})(3 \times 10^{1})(6 \times 10^{-2})$
$= 72 \times 10^{-2}$ o 0.72

www.FreeLibros.com

CIFRAS SIGNIFICATIVAS

APÉNDICE B

INTRODUCCIÓN

El valor numérico de toda medición observada es una aproximación. Ninguna medición física, como la masa, longitud, tiempo, volumen, velocidad, es absolutamente correcta. La exactitud (fiabilidad) de toda medición está limitada por la fiabilidad del instrumento de medición, que nunca es absolutamente confiable.

Imagine que se registra que la longitud de un objeto es 15.7 cm. Por convenio, eso significa que la longitud se midió *a la décima* de centímetro y que su valor exacto está entre 15.65 y 15.75 cm. Si esa medición fuera exacta a la centésima de centímetro, se habría anotado como 15.70 cm. El valor 15.7 tiene *tres cifras significativas* (1, 5 y 7), mientras que 15.70 tiene *cuatro cifras significativas* (1, 5, 7, 0). Una cifra significativa es una que, se sabe, es razonablemente fiable.

De igual modo, una masa registrada de 3.4062 g, obtenida en una balanza analítica, quiere decir que la masa del objeto se determinó a la décima de miligramo y representa cinco cifras significativas (3, 4, 0, 6 y 2); la última cifra (2) es razonablemente correcta y garantiza la certidumbre de las cuatro cifras anteriores.

Una bureta de 50 mL tiene divisiones de 0.1 mL y se estiman las centésimas de mililitro. Un volumen determinado de 41.83 cm^3 tiene cuatro cifras significativas. La última cifra (3) es estimada y puede ser errónea en uno o dos dígitos en ambas direcciones. Las tres cifras anteriores (4, 1 y 8) son totalmente ciertas.

En las mediciones elementales de química y física, el último dígito es estimado y se considera como cifra significativa.

CEROS

Un volumen medido de 28 mL representa dos cifras significativas (2 y 8). Si se escribe este volumen en la forma 0.028 L, seguiría teniendo sólo dos cifras significativas. Los ceros a la izquierda de un número no son significativos, porque sólo sirven para ubicar el punto decimal. Sin embargo, los valores 0.0280 L y 0.280 L representan tres cifras significativas (2, 8 y el último cero); el valor 1.028 L representa cuatro cifras significativas (1, 0, 2, 8), y el valor 1.0280 L representa cinco cifras significativas (1, 0, 2, 8 y 0). De igual modo, el valor 19.00 de la masa atómica del flúor contiene cuatro cifras significativas.

La afirmación de que un trozo de un mineral pesa 9 800 lb no indica en forma definida la exactitud de la medida. Los dos últimos ceros sólo se utilizaron para ubicar el punto decimal. Si se pesó con exactitud de 100 libras, el peso sólo contiene dos cifras significativas y se puede expresar en forma exponencial como 9.8×10^3 lb. Si se pesó con exactitud de 10 libras, se podrá escribir como 9.80×10^3 libras, lo que indica que el valor es exacto con tres cifras significativas. Como el cero en este caso no se necesita para ubicar al punto decimal, debe ser una cifra significativa. Si el objeto se pesó con una exactitud de una libra, el peso se podría escribir en la forma 9.800×10^3 lb (cuatro cifras

www.FreeLibros.com

significativas). De igual modo, la afirmación de que la velocidad de la luz es 186 000 mi/s es exacta con tres cifras significativas, porque este valor sólo es exacto al millar de millas por segundo; para evitar confusiones se puede escribir en la forma 1.86×10^5 mi/s. (En general, el punto decimal se pone después de la primera cifra significativa.)

NÚMEROS EXACTOS

Algunos valores numéricos son exactos con tantas cifras significativas como sea necesario, por definición. En esta categoría se incluyen los equivalentes numéricos de prefijos que se utilizan en definiciones de unidades. Por ejemplo, 1 cm = 0.01 m por definición, y el factor de conversión de unidades, 1.0×10^{-2} m/cm, es exacto con una cantidad infinita de cifras significativas.

Hay otros valores numéricos que son exactos por definición. Por ejemplo, se estableció la escala de masas atómicas fijando la masa de un átomo de ^{12}C como 12.000 0 u. Se podrían agregar todos los ceros de más que se deseen. Entre otros ejemplos están la definición de la pulgada (1 pulg = 2.540 0 cm) y de la caloría (1 cal = 4.184 00 J).

REDONDEO

Un número se redondea hasta la cantidad deseada de cifras significativas eliminando uno o más dígitos en el lado derecho. Cuando el primer dígito eliminado es menor que 5, el último dígito que se conserva debe quedar sin cambio; cuando es mayor que 5, se suma 1 al último dígito conservado. Cuando es exactamente 5 se agrega 1 al último dígito conservado si es un número impar. Así, la cantidad 51.75 g se puede redondear como 51.8 g; 51.65 g como 51.6 g; 51.85 g como 51.8 g. Cuando se debe eliminar más de un dígito, el redondeo se debe hacer completo, y no dígito por dígito.

SUMA Y RESTA

El resultado se debe redondear después de sumar o restar, para conservar sólo los dígitos que haya hasta la primera columna que contenga cifras estimadas. (Recuerde que la última cifra significativa es estimada.)

EJEMPLOS Sume las siguientes cantidades, expresadas en gramos.

(1)
25.340
5.465
0.322
31.127 g (*Resp.*)

(2)
58.0
0.003 8
0.000 01
58.003 81
= 58.0 g (*Resp.*)

(3)
4.20
1.652 3
0.015
5.867 3
= 5.87 g (*Resp.*)

(4)
415.5
3.64
0.238
419.378
= 419.4 g (*Resp.*)

Un procedimiento alternativo consiste en redondear los números individuales antes de hacer la operación aritmética, conservando sólo las columnas a la derecha del punto decimal que tengan un dígito en cada número que se va a sumar o restar. Los ejemplos (2), (3) y (4) anteriores se resolverían de la siguiente manera:

(2)
58.0
0.0
0.0
58.0 g

(3)
4.20
1.65
0.02
5.87 g

(4)
415.5
3.6
0.2
419.3 g

Observe que el resultado de (4) difiere en uno en el último lugar, respecto al resultado anterior. Sin embargo, se sabe que el último lugar tiene cierta incertidumbre.

MULTIPLICACIÓN Y DIVISIÓN

El resultado se debe redondear para que sólo contenga tantas cifras significativas como las que haya en el factor menos exacto. Por ejemplo, al multiplicar 7.485×8.61, o cuando se divide $0.164\,2 \div 1.52$, el resultado se debe expresar con tres cifras significativas.

www.FreeLibros.com

Esta regla es una aproximación a una definición más exacta que afirma que el error fraccionario o porcentual de un producto o un cociente no puede ser menor que el error fraccionario o porcentual de cualquiera de los factores. Por esta razón, los números cuya primera cifra significativa es 1 (o a veces 2) deben contener una cifra significativa adicional para obtener determinado error fraccionario, en comparación con un número que comience con 8 o 9.

Examine la división:

$$\frac{9.84}{9.3} = 1.06$$

De acuerdo con la regla de aproximación, el resultado debe ser 1.1 (dos cifras significativas). Sin embargo, una diferencia de 1 en el último lugar de 9.3 (9.3 ± 0.1) causa un error aproximado de 1%, mientras que una diferencia de 1 en el último lugar de 1.1 (1.1 ±0.1) produce un error aproximado de 10%. Entonces, el resultado 1.1 tiene una exactitud porcentual mucho menor que 9.3. En este caso el resultado debe ser 1.06, porque una diferencia de 1 en el último lugar del factor menos exacto que se usó en el cálculo (9.3) produce un error porcentual casi igual (aproximadamente 1%) que una diferencia de 1 en el último lugar de 1.06 (1.06 ± 0.01). De igual modo, $0.92 \times 1.13 = 1.04$.

En casi todos los cálculos químicos, en la práctica se requiere que la precisión sea de dos a cuatro cifras significativas. Por consiguiente, el alumno no necesita hacer multiplicaciones o divisiones manualmente.

En vista de que no todas las calculadoras electrónicas son iguales, no se pueden presentar aquí instrucciones detalladas. Es importante leer el manual de operación. Se debe comprar una calculadora que, además de poseer las funciones +, −, × y ÷, cuando menos tenga lo siguiente: notación científica (potencias de 10), logaritmos y antilogaritmos (logaritmos inversos), naturales y comunes (base 10) y exponenciales (y^x). Si tiene esas funciones probablemente posea también recíprocos ($1/x$), cuadrados, raíces cuadradas y funciones trigonométricas.

El empleo de las funciones aritméticas es bastante obvio, pero se deben usar potencias de 10, excepto en casos triviales. Por ejemplo, para ingresar "96 500", se considera que es igual a 9.65×10^4 y se teclea 9.65 EE4. (En la mayor parte de las calculadoras, "EE4" quiere decir $\times 10^4$.) La calculadora rastrea el punto decimal y muestra el resultado entre uno y 10, multiplicado por la potencia adecuada de 10. En general presentará muchas cifras más que las significativas, y se deberá redondear el resultado final. Si ingresó al menos un factor como potencia de 10, prevalecerá en la pantalla el estilo de potencias de 10, no tendrá por qué temer "salirse" de la escala y no desaparecerá alguna de las cifras significativas del resultado.

www.FreeLibros.com

www.FreeLibros.com

ÍNDICE

Las páginas de las figuras se presentan en **negritas**; de las tablas, en *itálicas*.

Aceites, 241-242
Acetileno, 106, 131, 137
Ácido(s)
  agua como, 279
  amino, 36, 240-245, 279, 305, 309
  Brönsted-Lowry, 278
  carboxílico, *238*, **238**
  carboxílico de cadena corta, 240
  concepto de Arrhenius y, 277-278
  débil, 105, 241, 277, 279, 281-284, 284, 285, 292, 300
  en solución, 9, 32, 51, 185-186, 188, 190, 192, 202-203, 215, 280, 289, 337
  fuerte, 105, 185, 240, 277, 279, 281-282, 284, **284**, 285-286, 288, 298, 301
  fuerza, 279
  grasos, 7, 240-242
  inorgánico, 49
  Lewis, 279
  masa molar de, 198
  monoprótico, 212
  nucleico, 242
  poliprótico, 283, 297-298
  reacciones con metales, 45
  solubilidad de, en agua, 240
Ácido-base, reacciones, 45, 48, 240. *Véase también* Reacciones de neutralización
Actínidos, *118*, 129
Agente oxidante, 184, 187, 192-193, 199, 204, 328-330, 332, 336-337
Agente reductor, 184-185, 187, 192-193, 198-199, 329-330, 332, 336-337
Agua
  calor específico del, 96
  ionización del, 279-280, 293-294
  naturaleza anfotérica del, 279
  punto de congelación, 3
  punto de ebullición, 3, 101, 222-223
Aire
  características, 63
  composición, 63
Alcalinidad, 280
Alcanos, 235-329
Alcoholes, 172, 228, *238*, **238**, 239, **240**, 241
Aldehídos, 237, *238*, **238**, 240
Aleación, *8*, 28, 36, 102, 174, 197
Alfa
  desintegración, 364
  partícula, 363-364
Alifáticos, compuestos, 236, **241**
Almidón, 44, 242
Alquenos, *238*, **238**, 239
Amida, *238*, **238**, 240, 286
Amina, *238*, **238**, 240
Aminoácidos, 36, 242, 279
Ampere (A), 327
Análisis dimensional, 4, 87
Anfipróticas, propiedades, 279, 286
Anfotéricas, propiedades, 279
Aniones, 118
Ánodo, 328-329, **329**, 333, 335-336, 339
Área, 3
Arrhenius
  concepto, 277-278
  ecuación, 349, 350
Átomo(s), 16
  cis, 144
  covalencia de, 131
  energía de, 113
  grupos funcionales, 237
  partículas básicas de, 362, *363*
  trans, 144
Aufbau, principio de, 117-118
Autoionización, *279*, *286*
Avogadro
  hipótesis, 78-79, 85
  número de, 17-18, 173, 328
Azúcares, 220, 242

Balanceo de ecuaciones y reacciones. *Véase* Ecuaciones balanceadas
Base(s), 277-279, 285-287
  Brönsted-Lowry, 278
  débiles, 185, 214, 278, 281-282, **284**, 300
  dihidroxi, 212
  fuertes, 277

www.FreeLibros.com

inorgánicas, 240
Lewis, 279
nitrogenadas, 242
Baterías, 97, 329
Beta
desintegración, 364
partícula, 363, *364*, 367
Bioquímica, 235, 242
Bohr
órbita de, n^2a_0, 114-115
postulados de, 113-114
teoría de, 113-114, 122-123
Boyle, ley de, 64-65, 67, 71
Brönsted-Lowry, concepto de, 278-279

Cálculos estequiométricos, 212
Calor, 96
absorción, 97
capacidad, 96-98, 101-102
de evaporación, 98, 103-104
de formación, 100
de fusión, 98
de sublimación, 98, 100
específico, 96, 98, 101-102, 334
estándar de formación, 98-99
intercambio, 97
latente de evaporación, 98
latente de sublimación, 98
Calorimetría, 97, 101-103
Capacidad calorífica molar, 96
Captura de electrones *K*, 364
Carbohidratos, 242
Carbono carboxílico, 240
Carga formal (*CF*), 132
Catalizadores, 87, 239, 242, 245, 261, 265, 347, 358
Catión, 118, 129
Cátodo, 328-329, **329**, 333-335, 383-339
Celda galvánica, acciones, 327-329, 331-332, 336-341
Celdas unitarias de simetría, 168-169, **169**, 173, 175
Celdas voltaicas (galvánicas), 327-329, 331-332, 336-341
Celulosa, 44, 242
Cero absoluto, 3, 69, 97, 255
Cetonas, *238*, **238**, 240, 242, 245
Charles, ley de, 64-65, 67, 70
Cifras significativas, *377-379*
Coeficientes fraccionarios, 101
Coligativas, propiedades, 222
Colisiones moleculares, 81-82, 350
Combustión, 45, 238
Complejos octaédricos, 140, 144
Compuesto(s)
alifáticos, 236, **241**
aromáticos, 148, 236, 241
binarios, 129
covalentes, 129-130, 183
de coordinación, 139-142, 155, 311, 313
diamagnéticos, 120, 155
formación, 100
fórmula de, 129
inorgánicos, 235, 240
iónicos (*véase* Iones)
orgánicos, 45, 172, 235-242, 287
unidades, 7
Concentración
efecto de la variación en, 261
eficaz, 258
en unidades físicas, 197, 200-202
en unidades químicas, 198-199
escala, 199-200
molar (M), 198, 198-200
unidades, 198-199, 200, *202*
Condensación, reacción de, 84, 239-241, **244-245**
Condiciones normales, 63-64
Conducción térmica, 82
Constante
de disociación, K_d, 295, 312
de estabilidad, 311-312, 340, 356
de Planck, *113*, 114
de Rydberg, 114, 122
de velocidad de desintegración, 365
molal del punto de congelación, *223*,lim 226
molal del punto de ebullición, 224
universal de los gases, 79, 257
Corriente eléctrica, 327
Coulomb, *327*
Covalencia, 130-131, 133, **148**
Cristal(es), 168-171
covalentes, 171
densidad, 168
dimensiones, 172-176
empacamiento compacto en, 170
estructura, *168*, **255**
estructura de red, 168
fuerzas, 170, 176-177
iónicos, 171
molecular, 170
propiedades, 168
simetría hexagonal, 168
Cuanto, 112

Dalton, John, 16
ley de, de las presiones parciales, 66, 70-71, 228-229, 271
teoría atómica de, *23*, 30
De Broglie, 114
ecuación de, 122
Densidad, 3
de los gases, 70, 74, 78-79
electrónica, 125, 137, 154
Desintegración
alfa, 364
beta, 364
radiactiva, 363, 367-369
Desorden, 253-254
Difusión, 82, 84
Dihidroxibase, 212
Dimensiones de referencia, 1

www.FreeLibros.com

Dímero, 241, 261
Dipolo
  atracción dipolar, 172
  eléctrico, 133
  momento, 133, 150, **150**, 172, 177
Distribución,
  coeficiente, 226, 234
  de Maxwell-Boltzmann, 81
  relación, *226*

Ecuaciones
  balanceadas, 43-44, 49-52, 80, 85, 87-88, 100, 105-106, 185-187, 193, 213, 256, 263, 266, 268, 312, **351**, 357, 363
  coeficientes y, 80
  de Einstein, 362, *363*
  de oxidación-reducción, 185-187
  de Schrödinger, 114, 117, 135
  escritura de, 43
  nucleares, 363-364
  termoquímicas, 104-106
Efusión, 82, 89
Electricidad, 46, 253, 327-330, 335
Electrólisis, *327*, 328, 333, 335, 338-339
Electrólitos, 106, *280*, 329
Electronegatividad, *133*, 183
Electrónica
  afinidad, 120
  captura, 364
  configuraciones, **117**
  deslocalización, 130, 132
  distribución de probabilidad, 134
  electronvolt (*eV*), 119
  espín, 115, 120, 135, 151
  localización, 114
  mar, 145, 157-158, 177
  masa, *363*, 137
  nube, 117-118, 130
  proyectil, 119
  ubicación y tabla periódica, 118
  valencia, 118
Empacamiento compacto
  en cristales, 170, **170**
  estructura, 170, 172-173
  hexagonal, 170
Endotérmico, 97-98, 105-106, 119, 131, **150**, 259-260, 265
Energética, **350-351**, 351
Energía,
  átomo de hidrógeno y, 119
  calor como forma de, 96
  cinética, 81, 99, 113, 119, 121-122, 347, 350-351, 366-367
  conversión en calor, 96
  de activación, 349-350, 356-357
  de enlace, 362-363, 366
  de resonancia, 132, 149
  entalpía y, 97
  interna, *E*, 97
  relaciones, 120, **351**
  tipos, 96
  unidad cuántica de, 112
  unidades, 81
Enlace(s)
  π, 137-138
  ángulos, 131, 134, **138**, 139, *139*, **153-154**
  covalente, 129, 131-134, *138*, 140, 142, 171
  covalente sencillo, 131, *138*
  de hidrógeno, 171-172, 176-177, 180-181, 239, 241
  distancia, 134, 147, **152**
  doble, 131-132, 137-138, 143, **143**, 147-149, **152**, 154, 156, 235, **237**, 237-238, *238*, **238**
  en metales, 144-145, 157-158
  energía, *131*, 132, *134*, **149**, **150**
  estructura y, 140-142
  fijos, 171
  formación, 131
  hibridación, 134
  iónico, *129*
  longitudes, 138, *138*, 170, 350
  ruptura, 131
  triple, 131, 137-138, **146**, 147, *235*, *238*, **238**
Enlace-valencia, representación de, 131-135
Entalpía (*H*), 97-99, *99*, 100-101, 103-106, 222, 350
  estándar de formación, 99
Entropía, *253*, 254-256, *256*, 262-164
  estándar, 255-256, *256*
Enzimas, 242
Equilibrio
  constante de, 258-259, 261, 265-268, 270, 272, 277, 279, 281, 283, 296, 299, 311-312, 340-341, 356
  dinámico, 257
  químico, 257
  reacciones, 277
Equivalente (eq), 198
Escala Celsius de temperatura, 3, 10
Escala Fahrenheit de temperatura, 3, 9
Escalas de pH y pOH, 280, *280*
Espacios vacíos (huecos), 170
Espectadores, 106, 184-185, 192
Espectrómetro de masas, 28, 42
Espectros de líneas, 112
Espectroscopia atómica, 112
Estado activado, 350
Estado de energía cero, 113
Estado estándar, 255, 331
Estado fundamental, 133
Ésteres, 237, *238*, **238**, 239-241, 242, **243**, 245, 268-269, 354
Estequiometría, 28, 193, 212
Esterificación, 239, 261
Estimación, 5
Estructura de red, 168. *Véase también* Cristal(es)
Éter, 226, 237-238, *238*, 238, 239-242, 244
Etileno, 37, 70, 104, 137, 149
Evaporación, 98, 100, 104, 171, 262
Exotérmicas, reacciones. *Véase* Reacciones exotérmicas
Exponentes, 374-376

www.FreeLibros.com

Factores de conversión, 6-7, 9, 13, 27-28, 33-34, 121, 202
Factores no estequiométricos, 28
Faraday, Michael, 328
  leyes de, de la electrólisis, 327-328, 334-336
Fórmula(s), 18, 145
  a partir de la masa molecular con núclidos específicos, 37
  cálculo, 29-31
  empírica, 18, 26
  estructural, 131
  molecular, 18
  número de oxidación, 187
  obtención de, 29-31
Fotón, 112. *Véase también* Luz.
Fuerza, 3
  covalente, 130
  débil, 172
Funciones de estado, 253

Gas(es)
  estequiometría, 80
  ideal, ley del, 79-80, 82, 86, 224, 269a
  ideales, 64-66, 79
  leyes de los, 64-67. *Véase también* Boyle, ley de; Charles, ley de; Gay-Lussac, ley de
  masas molares y, 83-85
  noble, 118, 124, 129
  recolección de, 66, 71-72, **72**
  volumen, 63, 80, 83-85
Gay-Lussac, ley de, 64-65, **68**, 68-69
Graham, ley de, de la efusión, *82*
Grasas, 240-242
Grupo(s)
  alcohol, 239, 241
  alquilo, 239-240
  carboxilo, 239
  funcionales, 237-238, *238*, **238**, 244-245
  hidroxilo, 241, 244-245
  metilo, 239, 249

Halógenos, 239
Halogenuros, *238*, 238, 239
Henry, ley de, 225-226, 230
Hertz, *112*
Hess, ley de, de la suma constante del calor, *100*
Híbrido de resonancia, 132
Hidrocarburos, 29, *235*, 239, 240
Hidrógeno,
  enlaces de (*Véase* Enlace(s) de hidrógeno)
  ion, 45, 130, 184, 186, 278-279, *280*, 282-283, 289, 291
  puentes de, 171-172, **177**, **239**
Hidrólisis, 36, 239-240, 259, 281, 285, 294-296, 298-299, 302-303, 315, 320, 356, 358
Huecos
  octaédricos, 170, 173-174, 176
  tetraédricos, 170, 173-174
Hund, regla de, 120, 124, 135, 151, 383
Indicadores, 212, 214, 282-283, 285, 304. *Véase también* Solución reguladora; Titulación
Inmiscibles, sustancias, 226
Iones, 129-130
  complejos, 140
  definición, 18
  determinación de la carga, 129
  espectadores, 184
  poliatómicos, *130*
Ionización
  de ácidos y bases, 287-292
  energía de (*EI*), 119, 122-123
  del agua, 279-280, 293-294
Isomería, 142, 144, 156-157, 237, 243. *Véase también* Isómeros
Isómeros
  definición, 142
  estructurales, 142-143, 156, 237, 244
  geométricos, 143-144, 156, **156-157**, 157, 237
  ópticos, 144, **144**, 237
Isótopos, 16-17, 19, 28, 364-365, 368-370
IUPAC, 236-237, 242-243, 245-246

Jabón, 201, 239
Joule, 96

Kelvin, *3*

Lantánidos, 118, 129
Le Châtelier, principio de, 259, 271, 332
Lewis
  ácidos, 279
  concepto, 279
  estructuras de, 132-133, 135-136, 138-39, 153-155, 286-287
Ley
  de acción de masas, 347-348
  de distribución, 226, 230-331
  de la conservación de la masa, 44
  de la conservación de la materia, 43-44, *55*, 182, 191, 199
  de proporciones múltiples, *22*
  periódica, propiedades atómicas y, 122-125
Licuefacción, 96
Ligantes, 140-144, 155, 157, 311-312
Lípidos, 242
Líquido,
  composición, 172
  fuerzas en líquidos, 171, 177
Logaritmos, 380-386
  comunes, 387-389
London, fuerzas de, 172
Longitud, 3
Luz
  frecuencia, 112
  interacción con la materia, 113-114
  longitud de onda, 112
  ondas, 112, 114

www.FreeLibros.com

partículas, 112-114
velocidad, 112
Manómetros, 64, **64**
Masa(s), *3*
atómica, 17-18
equivalente, 198, 204, 212-216, 328, 334-336
molares, 18, 20-22, 36-37
molecular, 28
molecular nuclídica, 28
relaciones de, 44, 49
Materia
orgánica, 235
propiedades magnéticas de la, 120
viva, 59, 235
volátil, 34
Maxwell-Boltzman, distribución de, 81
Mecánica cuántica, 114
Mecanismo de las reacciones, 349-351
Medias celdas, 328-329, **329**
Membrana semipermeable, *224*
Metal
de transición, 118-119, 129, 179, 311, 315
enlaces en, 144-145, 157-158
líquido, 172
orbitales, 141
pesado, 158, 281
Método del estado de oxidación, 187
Método del factor unitario, 4
Microondas, 113
Milicurie (mCi), 365
Mol, 17-18
fracción, 79, 87, 199-200, 203, 205, *223*, 228-229, 270-271
por ciento, 199
Molalidad, 198-200, 203-205, 222-224, 226-227, 229, 290-291
escala, 199
Molaridad, 198-199, 203, 213, 224, 229, 289, 311, 348-349, 351
Molecularidad, 350
Moléculas
asimétricas, 237
colisiones entre, 81
diatómicas, 135, 183
diatómicas homonucleares, 136
forma de las, 138-139, 152-155, 168
multifuncionales, 241
Momento angular, 113-114, 120
Momento magnético, 115, 120
Monómeros, 241-242, 245

Nernst, ecuación de, 332-333, 340-341
Neutrón, 16-17, 362, *363*, 364-366
No electrólitos, 222, 224, 280
Nomenclatura, 235-236, 242-243
Normalidad, 198-200, 204-206, 214-216
Notación iónica para ecuaciones, 184
Núcleo, 16-17, 365
Nucleones, 16, 362-363, 366
Núclidos, 16-17, 19, 28, 364, 367-368, 370
Núclidos, masas de (u), *17*, 114, 367-368
Número atómico (*Z*), 16
Número cuántico, 114-115, 117, 124, 135, 141
Número de coordinación, 169, 170

Ondas, 114-116
Orbital(es), 114-116
π, 135-136, 137-138, 141
σ, 136, **137**
atómico, 135
características ondulatorias, 114
d, **116**
de antienlace, 135, **136**, 137, 141, 151-152
de enlace, 135, **136**, 137, 141, **152**
de metales, 141
de no enlace, 136-137, 141
estable, 113
externo, 117
híbrido, 133-134, 136-137, *139*, 140
hidrogenoide, 117
migración electrónica y, 113
molecular, 135, 140, **141**, **144**, **151**, 155
nivel energético, 113
orientación, 115
p, **116**
proceso de llenado, 117
s, **116**
sp^2, 134, 137, 139, 287
Orden de magnitud, 5, 350
Ósmosis, 224
Oxianiones, 130
Oxidación
definición, 240
estado de, 140, 141, 183-185, 190-192, 205, 239, 335, 340
número de, 118, 133, 183-185, 187-191, *205*, 216, 335
reacción de, 182, 188-189, 329
Oxidación-reducción, reacción (redox). *Véase* Reacciones de oxidación-reducción
Ozono, 44, 132, 137, 352

Par conjugado ácido-base, 278, 282, 286
Partículas, 114-116
Partículas fundamentales, 362, *363*. *Véase también* Electrón; Neutrón; Positrón; Protón
Pascal, definición, 63
Pauli, principio de exclusión de, 117, 135
Pauling, Linus, 134
Péptido, 240, 242, **245**
Permitividad del espacio libre, 113
Peso atómico. *Véase* Masa atómica
Peso molecular. *Véase* Masa molecular
pH y pOH, escalas de, 280, *280*
Pirimidinas, 242
pK_a, 281, 283
Plank, constante de, *113*, 114
Plásticos, 239

www.FreeLibros.com

Poliéster, 37, 241
Polimerización, 239
Polímeros, 44, 239, 241-242
Positrón, *363*, 363-365, 367-368
  emisión, 364
Potencial de electrodo, *330*, 331-332, 338
Potencial estándar de media celda, 329. *Véase también* Medias celdas
Potencial estándar de reducción, *330*, 331, 337
Potenciales de reducción, *330*, 331, 337
Potenciales eléctricos, 327, 331-332, 338
Precipitación, 312-313
Presión, *3*, 63
  cambios de, 260
  causa de, 81
  definición, 63, 66
  medición, 64
  osmótica, 36, 199, 222, 224, 229
  parcial, 70-71, 223
Presión de vapor, 222, 227-229
  disminución, 222-223
Principio de exclusión de Pauli, 117, 135
Problemas de composición, 31-36
Problemas de dilución, 200, 205-206
Proceso Bayer, 35
Producto de solubilidad, 312-313, 315-318, 321
Producto iónico, 312-313, 316, 318, 321
Propiedades atómicas, ley periódica y, 122-125
Propiedades coligativas, 222
Propiedades de enlace, 149-152
Propiedades magnéticas, 120, 142
Proporciones múltiples, 22-23
Proteínas, 36, 242
Protón, 16, *363*
  donador, 278
Punto de congelación, 222-223
  disminución, ΔT_f, 223, 226
Punto de ebullición, 142, 171-172, 177, 180, 199, 222-224, 227, 238-240, 264
  del agua, 3, 101, 222-223
  elevación, ΔT_b, 224, 227
Punto de equivalencia, *283*
Punto final, *212*, 216, 284, **284**, 285, 302-304
Purinas, 242

Q (cociente de reacción), 258, 313
Química nuclear, 362

Radiactividad, *362*, *364*, 365, 369
Radio
  aniónico, 118
  atómico, 118-119
  catiónico, 118
  covalente (*c*), 118, 125, 138, 173
  iónico (*i*), **118-119**, 171, *171*, 173-174
Radioquímica, 364
Raíz de la velocidad cuadrática media, raíz de la, u_{rms}, 81
Raoult, ley de, 223, 228
Rayos X, 168, 175
Reacciones
  ácido-base, 45, 48, 240
  ácido-metal, 45
  balanceo, 44, 185, 193
  bimoleculares, 350
  con gases, 85-88
  de combinación, 45, 238
  de condensación, 84, 239-241, 244-245, 251
  de descomposición, 46
  de desplazamiento doble (metátesis), 45
  de neutralización, 45, 198, 284-285
  de oxidación-reducción (redox), 182, 184-187, 189-189, 191, 199, 216, 328-329, 332-333, 329
  de primer orden, *348*
  de reemplazo, 45
  electroquímicas, 101
  entalpía y, 98
  exotérmicas, 97-98, 101, 105-106, 120, 131, 149-150, 259-260, 265, **351**
  fuerza motriz de, 257
  heterogéneas, 347
  homogéneas, 347
  irreversibles, 254
  mecanismo de, 349-351
  orden de, 347
  quirales, 237, 244
  reversibles, 254
  suma de, 100-101, 105-106, 186, 188-192, 329
  termoquímicas, 101, 104-106
  tipos, 45
  unimoleculares, 350
Reactivo limitante, 44-45, 52-53, 88, 199
Reducción, reacción de, *Véase* Reacciones de oxidación-reducción
Regla del octeto, 131, 137, 142, 148
Relaciones de masa, a partir de ecuaciones, 44
Relaciones moleculares, a partir de ecuaciones, 43-44
Repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia (RPECV), 138-139, 153-155
Resonancia, 132, 137-138, 146-149, 153-154
Rydberg, constante de, 114, 122

Sales
  fuerte, 282, 300
  hidratadas, 30
  insolubles, 45, 135
  orgánicas, 42, 239, 354
  puente salino, 328
Saponificación, 239
Schrödinger, ecuación de, 114, 117, 135
Semirreacción, *182*, 186-193, 216, 329, 331, 337, 339
Serie espectroquímica, 142
Símbolos, 18
Sistema internacional de unidades (SI), 1
Sistemas de medición, 1
Solidificación, 96

www.FreeLibros.com

Sólidos, 168
Solución(es), 197
  alcalinidad, 280
  composición, 197
  concentración, 197
  de gases en líquidos, 225-226, 230
  de precipitados, 313
  diluidas, 205, 222-226, 259
  estándar, 212-213, 216
  estequiometría, 212-213
  ideal, 222-223, 228
  neutra, 280
  no ideal, 222
  no volátil, 222
  patrón volumétrica, 212
  reguladora, 282-283, 300-304, 316-317. *Véase también* Indicadores; Titulación
Superenfriamiento o sobrefusión, 254, 262
Sustancias
  inmiscibles, 226
  moleculares, 18
  paramagnéticas, 120, 140, 151, 155
Sustitución, 79, 123, 172, 226, 239, 241, 288

Tabla periódica, 16, 22, 44, 49, 78, 117-119, 125, 145, 155, 365-366
Temperatura, 2, 9
  cambios de, 259
  definición, 2
  escala Celsius de, 3, 4
  escala Fahrenheit de, 3, 4, 9-10
  escala Kelvin de, 3, 4, 10
  punto triple, 3
Teoría atómica, 16, 23, 30, 112
Teoría cinética, 80-81, 89
Teoría de bandas, 144-145
Teoría de orbitales moleculares (OM), 144. *Véase también* Orbitales moleculares, niveles de energía, 140-141
Termodinámica, 262-264
  primera ley de, 253
  segunda ley de, 253-254
  tercera ley de, 255
Termoquímica, 99-101
Tetraedro, **134**, 139-140, **152**, 154, 173
Titulación, 36, 212, 283-285, **303-304**
  curva de, 284, **284**
Titulante, 284
Torr, *64*
TPN. *Véase* Condiciones normales
Trabajo eléctrico, 331-332
Transición
  elementos de, 145
  metales de, 118-119, 129, 315

Unidad(es)
  compuestas, 7
  de concentración, 200
  de energía, *81*
  de longitud, 5-7
  de masa, 5-7
  de masa atómica (uma), *3*, 16-17
  del SI, 2-3
  eléctricas, 327, 333-334
  multiplicadores, 1-2, *2*, 3-21
  no pertenecientes al SI, 2-3, *3*
  térmica inglesa (Btu), 96
  uso y mal uso, 4
Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, 1, 236

Valencia, 118, 131-133, 135-138, 137, 141-142, 146-147, 183
Van der Waals
  fuerzas de, 172
  radios (v), 118, 171, 176
Velocidad,
  constante de, 347, 351-356, 358, 365, 368, 370
  ecuación de, 347, 350, 354, 370
  específica (k), 347
  expresión de la, *347-348*
  más probable, U_{mp}, 81
Vida media, 353, 365, 368-370
Volatilidad, 172
Volt (V), 327
Volumen molar, 79
VSEPR (repulsión de pares electrónicos en la capa de valencia, 138-139, 153-155

Watt (W), 327

www.FreeLibros.com

TABLA DE MASAS ATÓMICAS

Escala respecto a la unidad relativa de masa atómica $A_r(^{12}C) = 12$

Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica
Actinio	Ac	89	(227)	Fósforo	P	15	30.973 76
Aluminio	Al	13	26.981 54	Francio	Fr	87	(223)
Americio	Am	95	(243)	Gadolinio	Gd	64	157.25
Antimonio	Sb	51	121.760	Galio	Ga	31	69.723
Argón	Ar	18	39.948	Germanio	Ge	32	72.61
Arsénico	As	33	71.921 60	Hafnio	Hf	72	178.49
Astatino	At	85	(210)	Hassio	Hs	108	(265)
Azufre	S	16	32.066	Helio	He	2	4.002 60
Bario	Ba	56	137.327	Hidrógeno	H	1	1.007 94
Berilio	Be	4	9.012 18	Hierro	Fe	26	55.845
Berkelio	Bk	97	(247)	Holmio	Ho	67	164.930 32
Bismuto	Bi	83	208.980 38	Indio	In	49	114.818
Bohrio	Bh	107	(264)	Iridio	Ir	77	192.904 47
Boro	B	5	10.811	Iterbio	Yb	70	1473.04
Bromo	Br	35	79.904	Itrio	Y	39	88.905 85
Cadmio	Cd	48	112.411	Kriptón	Kr	36	83.80
Calcio	Ca	20	40.078	Lantano	La	57	138.905 5
Californio	Cf	98	(251)	Lawrencio	Lr	103	(262)
Carbono	C	6	12.010 7	Litio	Li	3	6.941
Cerio	Ce	58	140.116	Lutecio	Lu	71	174.967
Cesio	Cs	55	132.905 45	Magnesio	Mg	12	24.305 0
Cloro	Cl	17	35.452 7	Manganeso	Mn	25	54.938 05
Cobalto	Co	27	58.933 20	Meitnerio	Mt	109	(268)
Cobre	Cu	29	63.546	Mendelevio	Md	101	(258)
Cromo	Cr	24	51.996 1	Mercurio	Hg	80	200.59
Curio	Cm	96	(247)	Molibdeno	Mo	42	95.94
Disprosio	Dy	66	162.50	Neodimio	Nd	60	144.24
Dubnio	Db	105	(262)	Neón	Ne	10	20.179 7
Einsteinio	Es	99	(252)	Neptunio	Np	93	(237)
Erbio	Er	68	167.26	Niobio	Nb	41	92.906 38
Escandio	Swc	21	44.955 91	Níquel	Ni	28	58.693 4
Estaño	Sn	50	118.710	Nitrógeno	N	7	14.006 74
Estroncio	Sr	38	87.62	Nobelio	No	102	(259)
Europio	Eu	63	151.964	Oro	Au	79	196.966 55
Fermio	Fm	100	(257)	Osmio	Os	76	190.23
Flúor	F	9	18.998 40	Oxígeno	O	8	15.999 4

www.FreeLibros.com

Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica
Paladio	Pd	46	106.42	Selenio	Se	34	78.96
Plata	Ag	47	107.868 2	Silicio	Si	14	28.085 5
Platino	Pt	78	195.078	Sodio	Na	11	22.989 77
Plomo	Pb	82	207.2	Talio	Tl	81	204.383 3
Plutonio	Pu	94	(244)	Tantalio	Ta	73	180.947 9
Polonio	Po	84	(209)	Tecnecio	Tc	43	(98)
Potasio	K	19	39.098 3	Teluro	Te	52	127.60
Praseodimio	Pr	59	140.907 65	Terbio	Tb	65	158.925 34
Prometio	Pm	61	(145)	Titanio	Ti	22	47.867
Protoactinio	Pa	91	231.035 88	Torio	Th	90	232.038 1
Radio	Ra	88	(226)	Tulio	Tm	69	168.934 21
Radón	Rn	86	(222)	Tungsteno (Wolframio)	W	74	183.84
Renio	Re	75	186.207				
Rodio	Rh	45	102.905 50	Uranio	U	92	238.028 9
Rubidio	Rb	37	85.467 8	Vanadio	V	23	50.941 5
Rutenio	Ru	44	101.07	Xenón	Xe	54	131.29
Rutherfordio	Rf	104	(261)	Yodo	I	53	126.904 47
Samario	Sm	62	150.36	Zinc	Zn	30	65.39
Seaborgio	Sg	106	(263)	Zirconio	Zr	40	91.224

Un valor entre paréntesis para un elemento sin nucleidos estables es el número de masa atómica del isótopo de ese elemento con más larga vida media conocida.

www.FreeLibros.com

MASAS DE RADIONUCLEIDOS SELECCIONADOS

Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa de nucleido	Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa de nucleido
Actinio	Ac	89	227.027 7	Mendelevio	Md	101	258.098 4
Americio	Am	95	243.0614	Neptunio	Np	93	237.048 2
Astatino	At	85	209.987 1	Nobelio	No	102	259.101 1
Berkelio	Bk	97	247.070 3	Plutonio	Pu	94	244.064 2
Bohrio	Bh	107	264.12	Polonio	Po	84	208.982 4
Californio	Cf	98	251.079 6	Prometio	Pm	61	144.912 7
Curio	Cm	96	247.070 3	Protoactinio	Pa	91	231.035 9
Dubnio	Db	105	262.114 4	Radio	Ra	88	226.025 4
Einsteinio	Es	99	252.083 0	Radón	Rn	86	222.017 6
Fermio	Fm	100	257.095 1	Rutherfordio	Rf	104	261.108 9
Francio	Fr	87	223.019 7	Seaborgio	Sg	106	263.118 6
Hassio	Hs	108	265.130 6	Tecnecio	Tc	43	97.907 2
Lawrencio	Lr	103	262.110	Torio	Th	90	232.038 0
Meitnerio	Mt	109	___	Uranio	U	92	238.050 8

www.FreeLibros.com

www.FreeLibros.com

www.FreeLibros.com